PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 17. 1. September 1916. Redaktionsschluß für No. 18 am 2. September 1916. 17. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:
H. Schimank, Über die Anwendbarkeit der Daniel Berthelotschen Zustandsgleichung auf das Verhalten von Dämpfen. S. 393.
A. Wigand, Die Änderung der Luftzusammensetzung mit der Höhe. S. 396.
O. Meißner, Über die tägliche Periode der mikroseismischen Bewegung. S. 400.
R. Holm, Zur Theorie des Glimmstroms. VI. S. 402.
P. Cermak, Über Röntgenstrahlspektra, die an gekrümmten Kristallflächen erzeugt wurden. S. 405.
Zusammenfassende Bearbeitungen:
J. Franck u. G. Hertz, Über Kinetik von Elektronen und Ionen in Gasen. (I. Teil.) S. 409.
Personalien. S. 416.
Angebote. S. 416.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die Anwendbarkeit der Daniel Berthelotschen Zustandsgleichung auf das Verhalten von Dämpfen.

Von Hans Schimank.

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.)

Für eine ganze Anzahl thermodynamischer Berechnungen, wie beispielsweise von Verdampfungswärmen, ist die Annäherung an die Wirklichkeit bei Verwendung der Gasgesetze eine zu geringe und demzufolge die Kenntnis einer Gleichung erwünscht, die den Abweichungen der wirklichen Gase von den idealen gut Rechnung trägt. Unter den Zustandsgleichungen, die dieser Bedingung Genüge tun, zeichnet sich die D. Berthelotsche[1]) aus durch ihre vielfältige Anwendbarkeit und die Genauigkeit, mit der sie das Verhalten der Gase bei nicht zu hohen Drucken wiedergibt. Ausgehend von der Gültigkeit des Theorems der übereinstimmenden Zustände für nicht zu stark komprimierte Gase gelangt D. Berthelot zu der Gleichung

$$p \cdot v = RT\left(1 + \frac{p}{\pi_0} \cdot \frac{9}{128} \frac{\vartheta_0}{T}\left[1 - 6\frac{\vartheta_0^2}{T^2}\right]\right), \quad (1)$$

worin π_0 und ϑ_0 jeweils den kritischen Druck und die kritische Temperatur des untersuchten Gases bedeuten.

Es schien nun interessant, nachdem Berthelot selbst schon einige ähnliche Rechnungen vorgenommen hat, an der Hand neuerer experimenteller Befunde zu prüfen, wie weit die obige Formel imstande ist, das Verhalten von gesättigten oder nahezu gesättigten Dämpfen darzustellen, die sicher den Gesetzen für ideale Gase nicht folgen. Wenn man einer solchen Prüfung nur durchaus zuverlässige Zahlen zugrunde legen will, ist die Auswahl nicht sehr groß.

Direkte Bestimmungen der Dampfdichte sind für eine Anzahl von Kohlenstoffverbindungen durch Ramsay und Steele[1]), bei je zwei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Drucke ausgeführt worden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind sowohl tabellarisch wie in graphischer Darstellung wiedergegeben. Die Werte, die der nachfolgenden Rechnung zugrunde gelegt wurden, sind den Kurven der vorgenannten Autoren entnommen, die den Wert der Gaskonstanten $\frac{PV}{T}$ in Abhängigkeit vom Druck wiedergeben. Die prozentische Abweichung von $\frac{PV}{T(p)}$ für einen Druck von p Atmosphären von dem Grenzwert für ideale Gase, wie er sich bei einem Druck $p = 0$ einstellt, muß der Korrektion entsprechen, die der Ausdruck

$$\frac{p}{\pi_0} \frac{9}{128} \frac{\vartheta_0}{T}\left(1 - 6\frac{\vartheta_0^2}{T^2}\right)$$

der Berthelotschen Gleichung bedingt. In der folgenden Tabelle sind nun für die verschiedenen Substanzen diese Werte der wirklichen und der berechneten Abweichungen zusammengestellt. Jeweils gibt die erste Spalte den Namen der Substanz, die zweite die absolute Temperatur T, die folgenden den Druck p in Millimetern Quecksilber, die beobachtete prozentische Abweichung $A_{\text{beob.}}$, die nach Berthelot berechnete $A_{\text{Berth.}}$, die Abweichung nach Nernst A_{Nernst}, den kritischen Druck π_0 und die kritische Temperatur ϑ_0.

1) Sur les thermomètres à gaz. Par M. Daniel Berthelot. Paris, Gauthier-Villars 1903. Vgl. auch Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl. S. 241 ff.

1) Ramsay und Steele, Die Dampfdichten einiger Kohlenstoffverbindungen; ein Versuch ihr genaues Molekulargewicht zu bestimmen. Zeitschr. f. Phys. Chemie **44**, 348 ff., 1903.

Substanz	T	p	A beob.	A Berth.	A Nernst	π_0	ϑ_0
Äther	372,8	330	0,771	0,903	1,04	35,61	466,9
Äther	402,7	570	1,09	1,21	1,81	35,61	466,9
Benzol	372,8	640	2,10	2,35	1,49	47,89	561,6
Benzol	402,7	720	1,83	2,07	1,68	47,89	561,6
Diisobutyl	372,8	420	2,64	2,81	1,79	24,55	549,9
Diisobutyl	402,7	600	3,15	3,15	2,81	24,55	549,9
α-Hexan	372,8	540	2,28	2,33	2,06	29,62	507,9
α-Hexan	402,7	480	1,43	1,62	1,89	29,62	507,9
Methylalkohol	402,7	517,1	0,709	0,687	0,845	78,50	515,1
α-Oktan	402,7	480	3,07	2,80	2,20	24,65	569,3
Toluol	372,8	420	2,36	2,14	1,13	41,6	595,7
Toluol	402,7	600	2,42	2,39	1,60	41,6	595,7

Wie man sieht, ergibt sich bei allen untersuchten Stoffen gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung. Die Abweichungen liegen dabei unregelmäßig verteilt, so daß irgendein systematischer Gang an der Hand dieser Zahlen nicht ersichtlich ist.

Besonders interessant erschien es nun eine ähnliche Rechnung für Wasserstoff durchzuführen, dessen kritische Temperatur $\vartheta_0 = 31{,}95$[1]) außerordentlich niedrig ist, und dessen Dichten bei verschiedenen Drucken von H. K. Onnes und W. J. de Haas[2]) bestimmt sind. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Berechnung mit den experimentell ermittelten Zahlen zusammengestellt, und zwar beziehen sich die Dichten auf Wasserstoff von 273,1° als Einheit. Als Korrektion wurde einmal die Berthelotsche Formel angewendet, ein zweites Mal der von Nernst angegebene Ausdruck $\left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right)$, über den weiterhin noch zu sprechen sein wird. Die Spalten der Tabelle geben der Reihe nach: die absolute Temperatur T, den Druck p in Atmosphären, die beobachtete Dichte $d_{\text{beob.}}$, den unter Anwendung der Gasgesetze berechneten Wert $d_{\text{unkorr.}}$, d_B die Dichte nach Berthelot, sowie d_N, die entsprechenden Daten nach der Nernstschen Formel.

T	p	$d$beob.	$d$unkorr.	d_B	d_N
20,5	0,34786	4,7568	4,6339	4,8628	4,756
20,5	0,60358	8,4597	8,0406	8,7542	8,416
17,6	0,10964	1,6918	1,7011	1,7418	1,715
17,6	0,20672	3,2560	3,2075	3,3588	3,256
17,6	0,27759	4,4133	4,3072	4,5844	4,395
17,6	0,31318	5,0026	4,8593	5,2152	4,968
17,6	0,31294	4,9992	4,8557	5,2109	4,964
15,8	0,06698	1,1582	1,1577	1,1698	1,163
15,8	0,13153	2,3091	2,2734	2,3681	2,294

1) Fritz Bulle, Über die Dampfdruckkurve des Sauerstoffs und über eine Bestimmung der kritischen Daten von Wasserstoff. Diese Zeitschr. **14**, 860ff., 1913.

2) H. Kamerlingh Onnes und W. J. de Haas, The compressibility of hydrogen vapour, at and below the boiling point. Comm. Leiden 127c, 1912.

Wie man sieht, gibt in diesem Falle die Berthelotsche Formel eine zu starke Korrektion, während der Nernstsche Ausdruck der Wirklichkeit außerordentlich nahe kommt.

Schließlich ergab sich als Prüfungsmöglichkeit noch die Berechnung von Verdampfungswärmen aus der Dampfdruckkurve und der Vergleich dieser Werte mit den experimentell bestimmten.

Aus den beiden ersten Hauptsätzen der Thermodynamik folgt bekanntlich die Beziehung

$$\lambda = (V - V')\, T \frac{dp}{dT}, \tag{2}$$

(λ molekulare Verdampfungswärme, V und V' Molekularvolumen des Gases bzw. des Kondensats, p Dampfdruck), woraus sich unter Vernachlässigung von V' gegen V und Anwendung der Gesetze idealer Gase ergibt

$$\lambda = R T^2 \frac{d \ln p}{dT}, \tag{3}$$

oder in dekadischen Logarithmen

$$\lambda = 4{,}571\, T^2 \frac{d \log p}{dT}. \tag{3a}$$

Statt diese Vernachlässigung zu machen, kann man besser die von Nernst[1]) empirisch gefundene Beziehung anwenden

$$p(V - V') = R T \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right) \tag{4}$$

(π_0 kritischer Druck), so daß (aus 2) folgt

$$\lambda = 4{,}571\, T^2 \frac{d \log p}{dT} \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right). \tag{5}$$

Aus der gleichfalls empirischen Formel für die molekulare Verdampfungswärme

$$\lambda = (\lambda_0 + 3{,}5\, T - \varepsilon T^2) \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right) \tag{6}$$

in der ε und l_0 spezifische Konstante bedeuten, erhält man dann aus (2) sowie (4) und (6)

$$\lambda_0 + 3{,}5\, T - \varepsilon T^2 = R T^2 \frac{d \ln p}{dT}, \tag{7}$$

1) Nernst, Theoretische Chemie 7. Aufl. S. 236 ff.

was nach Integration

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{3.5}{R}\ln T - \frac{\varepsilon}{R}T + i + \ln R \quad (8)$$

liefert. Es lassen sich also aus der Dampfdruckkurve, die durch (8) dargestellt wird, λ_0 und ε bestimmen. Benutzt man an Stelle des Nernstschen Ausdrucks den Berthelotschen, so wird aus (2)

$$\lambda = 4.571\, T^2 \frac{d\log p}{dT}\left(1 + \frac{9}{128}\frac{p}{\pi_0}\frac{\vartheta_0}{T}\left[1 - 6\frac{\vartheta_0^2}{T^2}\right] - \frac{V'p}{RT}\right). \quad (9)$$

Die Berthelotsche Korrektion wird mit der Nernstschen identisch für Werte von $\frac{T}{\vartheta_0} = 0{,}65$ bis 0,70, da dann

$$\frac{9}{128}\frac{\vartheta_0}{T}\left(1 - 6\frac{\vartheta_0^2}{T^2}\right)$$

nahe gleich -1 ist.

Für die nachfolgenden Vergleiche zwischen Rechnung und Versuch wurden ausschließlich neue Messungen von Verdampfungswärmen herangezogen, bei denen elektrische Methoden angewendet wurden. Entsprechend wurden nur solche Dampfdruckkurven herangezogen, bei denen Formel (8) über ein weites Temperaturgebiet bestätigt ist. Für mehrere Substanzen hat diesen Vergleich bereits v. Siemens[1]) durchgeführt und in der nachfolgenden Übersicht sind die von ihm gefundenen Zahlen mit aufgenommen. Für die Verdampfungswärmen organischer Substanzen liegen Neubestimmungen vor von Tyrer[2]) sowie von Nagornow und Rotinjanz[3]), die verglichen wurden mit den Werten, die sich aus den Dampfdruckbestimmungen von Mündel[4]) bzw. für Benzol von Barker[5]) ergeben. Was die Verdampfungswärme von Argon anlangt, so sei betreffs der Berechnung auf eine kürzlich erschienene Arbeit von Nernst[6]) verwiesen, der ich meine Zahlen entnommen habe. Eine experimentelle Bestimmung liegt von Eucken[7]) vor, doch ist der von ihm gefundene Wert wahrscheinlich etwas zu klein.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der berechneten und beobachteten Werte. Es bedeuten: T die absolute Temperatur, π_0 und ϑ_0 kritischen Druck und kritische Temperatur, $\lambda_{\text{unkorr.}}$ den nach Gleichung (3a) folgenden Wert der Verdampfungswärme, λ_N und Korr_N Verdampfungswärme und prozentische Korrektion nach (5), λ_B und Korr_B, das gleiche nach (9), $\lambda_{\text{beob.}}$ schließlich gibt die experimentell gefundenen Werte und den Namen des Beobachters an.

Substanz	T	π_0	ϑ_0	$\lambda_{\text{unkorr.}}$	λ_N	Corr._N	λ_B	Corr._B	$\lambda_{\text{beob.}}$	
Argon	87,3	47,996	150,7	1607	1573	2,08	1531	4,71	1501	(Eucken)
Stickstoff	77,2	33,0	127,1	1410	1368	3,01	1327	5,99	1335	(Alt)
Sauerstoff	90,1	50,8	154,3	1658	1625	1,97	1585	4,45	1629	(Alt)
									1599	(Eucken)
Schwefelkohlenstoff	287,2	72,87	546,2	6771	6743	0,125	6667	1,55	6614	(Koref.)
Äthyläther	307,8	35,61	466,9	6665	6477	2,82	6380	4,28	6403	(Tyrer)
Tetrachlorkohlenstoff	350,8	44,98	556,2	7431	7263	2,26	7139	3,92	7210	(Tyrer)
Äthylalkohol	351,2	63,0	516,2	9472	9333	1,56	9205	2,18	9224	(Tyrer)
Benzol	353,4	47,89	561,6	7496	7339	2,09	7223	3,64	7364	(Tyrer)
Chlorbenzol	404,7	44,64	632,3	8842	8647	2,21	8510	3,68	8539	(Nagornow und Rotinjanz)
Brombenzol	430,1	44,64	670,1	9504	9289	2,26	9153	3,70	9090	(Nagornow und Rotinjanz)

Um die Ergebnisse der obigen Tabelle richtig einschätzen zu können, ist es noch nötig sich einen Überblick über die möglichen Fehlergrenzen zu verschaffen. Für die berechnete Verdampfungswärme ist entscheidend die Genauigkeit von $\frac{d\log p}{dT}$. Den Messungen des Dampfdruckes in der Nähe des Siedepunktes wird man eine Sicherheit von mehr als 1 Promille zuschreiben dürfen und etwa die gleiche Sicherheit kann für ihre Wiedergabe durch Formel (8) in Anspruch genommen werden. Für $\frac{d\log p}{dT}$ ergibt dies eine

1) H. v. Siemens, Über Dampfdruckmessungen und Thermometrie bei tiefen Temperaturen. Ann. d. Phys. 42, 871 ff., 1913.

2) D. Tyrer, Latent heats of vaporisation of mixed liquids. Journ. of the Chem. Soc. 99, 1640 ss., 1911; 101, 81 ss., 1104 ss. 1912.

3) N. Nagornow und L. Rotinjanz, Eine einfache direkte Bestimmungsmethode der Verdampfungswärme von Flüssigkeiten mittels elektrischer Heizung. Zeitschrift f. Phys. Chem. 77, 700 ff., 1911.

4) C. F. Mündel, Experimentelle Bestimmung und theoretische Berechnung kleiner Dampfdrucke bei tiefen Temperaturen. Zeitschr. f. Phys. Chem. 85, 435 ff., 1913.

5) J. T. Barker, Experimentelle Bestimmung und thermodynamische Berechnung der Dampfdrucke von Toluol, Naphtalin und Benzol. Zeitschr. f. Phys. Chem. 71, 235 ff., 1910.

6) W. Nernst, Über die experimentelle Bestimmung chemischer Konstanten. Zeitschr. f. Elektrochemie 22, 185 ff., 1916.

7) A. Eucken, Über das thermische Verhalten einiger komprimierter und kondensierter Gase bei tiefen Temperaturen. Verhdl. d. D. Phys. Ges. 18, 4 ff., 1916.

Zuverlässigkeit von ungefähr 1 Proz., so daß man diesen Wert als wahrscheinlichen Fehler der berechneten Verdampfungswärme anzusehen hätte. Die experimentell ermittelten Daten besitzen wohl — außer für Argon und Stickstoff — gleichfalls eine Zuverlässigkeit von mehr als 1 Proz., durchschnittlich etwa 0,5 Proz., wie ein Vergleich der Werte, die von den verschiedenen Beobachtern angegeben werden, lehrt.

Betrachtet man von diesem Standpunkt aus die erhaltenen Zahlen, so findet man, daß die Berthelotsche Formel zwar im extremen Falle des Wasserstoffs versagt, im übrigen aber in der Mehrzahl der Fälle der Wirklichkeit besser entspricht als der Nernstsche Ausdruck. Jedenfalls wird aber auch bei Anwendung der letzteren Formel eine größere Annäherung erreicht als durch Benutzung der Gasgesetze, und man wird also bei thermodynamischen Rechnungen sich zumindest ihrer, besser aber der Berthelotschen Gleichung bedienen.

Für Wasserstoff, wie oben erwähnt, mit seiner extrem niedrigen kritischen Temperatur versagt die Berthelotsche Korrektion und liefert unter Umständen sogar schlechtere Werte als die bloße Anwendung der Gasgesetze. Der Faktor $\frac{9}{128}$ ist also nicht als Konstante für alle Substanzen anzusehen, sondern wird wahrscheinlich durch eine Funktion der kritischen Temperatur zu ersetzen sein. Ich halte das geringe experimentelle Material, das zurzeit vorliegt, aber noch nicht für hinreichend, um auf seiner Grundlage den Versuch einer entsprechenden Abänderung zu unternehmen. Man wird damit warten müssen, bis eine größere Anzahl von Dichtebestimmungen der Gase in der Nähe ihres Siedepunktes bei verschiedenen Drucken vorliegt.

Die obigen Rechnungen wurden auf Veranlassung von Herrn Professor Nernst ausgeführt. Ich möchte nicht versäumen, ihm für die Anregung dazu sowie für seine mehrfache liebenswürdige Unterstützung meinen allerverbindlichsten Dank auszusprechen.

Berlin, im Juli 1916.

(Eingegangen 22. Juli 1916.)

Die Änderung der Luftzusammensetzung mit der Höhe.

Von Albert Wigand.

Für einige Probleme der Aerophysik ist die Frage nach dem Grade der vertikalen Durchmischung der Atmosphäre von großer Bedeutung. Wir sind aber noch nicht einmal über die qualitative Seite der Frage sicher genug unterrichtet. Ob in der Troposphäre, den unteren 10 bis 12 Höhenkilometern, in denen durch die auf- und absteigende Luftbewegung eine Durchmischung stattfinden kann, die Diffusionsgeschwindigkeit der Luftbestandteile hinreichend groß ist, um unter der Wirkung der Schwerkraft eine merkliche Abweichung von der vollkommenen vertikalen Durchmischung zu bewirken, wissen wir nicht mit Gewißheit.

Noch weniger sicher bekannt ist der Betrag, um den die leichteren Gase der Atmosphäre mit der Höhe auf Kosten der schwereren zunehmen, und der Einfluß, den Ort und Wetter darauf ausüben. Ob bereits in der Troposphäre, vielleicht in der Nähe ihrer oberen Grenze, eine vollständige Einstellung des Diffusionsgleichgewichts stattfindet und die Zusammensetzung der Luft nach dem Daltonschen Gesetze und der Schwere sich regelt, ist noch zu erforschen. Und auch für die darüberliegenden Luftschichten, die Stratosphäre, fehlt bis jetzt der durch Luftanalysen zu erbringende direkte experimentelle Beweis für die Superposition der Einzelatmosphären der gasförmigen Luftbestandteile, wenn auch zahlreiche andere Erscheinungen bereits sehr entschieden dafür sprechen.

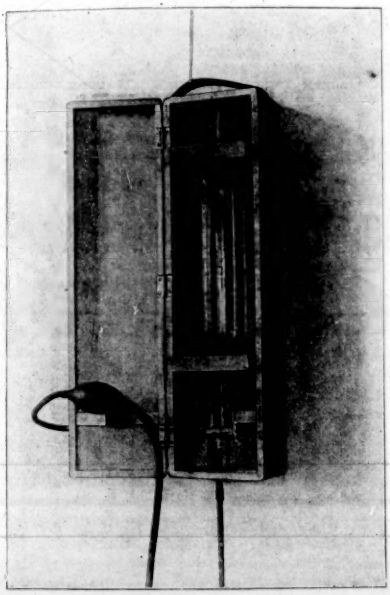
Ausgehend vom Kohlendioxyd-Gehalt der Luft begann ich im Jahre 1910 eine Untersuchung über die Änderung der Luftzusammensetzung mit der Höhe durch Analyse von Luftproben, die ich in verschiedenen Höhen der Troposphäre bis 9000 m bei vier Freiballonfahrten in den Jahren 1911 und 1912 sammelte. Die Analyse erstreckt sich einerseits auf die leichtesten Bestandteile, Wasserstoff, Helium und Neon (vom Wasserdampf abgesehen), andererseits auf das schwerste Gas der Luft, Kohlendioxyd. Die Änderung des Kohlendioxyd-Gehalts der Luft mit der Höhe hat noch besondere Bedeutung für den Kreislauf des Kohlenstoffs in der Natur und für die Absorption der Wärmestrahlen in der Atmosphäre.

Die Untersuchung der Luftproben übernahm Herr E. Erdmann im Institut für angewandte Chemie in Halle nach seiner bereits bei früheren Luftanalysen bewährten Methode der fraktionierten Kondensation[1]). Im August 1913 wurden vier der von mir gesammelten elf Luftproben von den Herren E. Erdmann und H. Lange untersucht; seitdem konnten weitere Analysen aus Zeitmangel nicht gemacht werden. Da auch wegen des Krieges eine Fortsetzung und Beendigung der Untersuchung in absch-

1) E. Erdmann und H. Stoltzenberg, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **43**, 1702 u. 1708, 1910; Erg. d. Arb. d. Kgl. Aeron. Obs. Lindenberg, **6**, 223, 1911.

barer Zeit nicht zu erwarten ist, sollen hier die bisherigen Ergebnisse kurz mitgeteilt und besprochen werden.

Auf die Ausbildung eines möglichst einwandfreien, bequemen und zuverlässigen Verfahrens für die Aufnahme von Luftproben im Ballon wurde besonders Wert gelegt. Die zwei Liter fassende Luftflasche (Figur) hat die



zur Analyse zweckmäßige Form eines Zylinders, der in zwei dickwandige Kapillaren ausläuft; die eine Kapillare ist zugeschmolzen, die andere geht in einen mit Vakuum-Hahnfett geschmierten Dreiwegehahn über, der durch Zuschmelzen der Kapillare leicht abgezogen werden kann. Die Flasche sitzt stoßsicher in einem widerstandsfähigen Holzkasten, der während der Aufnahme der Luftprobe im Ballon vom Korbring herab oberhalb des Korbrandes nach außen aufgehängt wird. Vor der Ballonfahrt ist die Flasche auf einige Zehntel Millimeter Druck an der Quecksilberluftpumpe evakuiert und längere Zeit auf Dichtigkeit geprüft worden. Ein 30 m langes Aluminiumrohr von 7 mm Außendurchmesser und 1 mm Wandstärke hängt außen vom Korbrand herunter, ist an den Dreiwegehahn durch ein kurzes Gummischlauchstück angeschlossen und wird, je nach der Stellung des Hahnes, mit einem seitlich angebrachten Gummisauggebläse oder der Flasche in Verbindung gesetzt. Das Aluminiumrohr besteht aus 20 Einzelstücken von $1\frac{1}{2}$ m Länge, die miteinander durch Verbindungsmuttern aus Messing bald nach Beginn der Fahrt verschraubt werden; die Verbindungsstellen sind mit etwas Vakuum-Hahnfett gedichtet. Soll die Luftprobe aufgenommen werden, so füllt man zunächst durch ein paar Züge des Saugers das Aluminiumrohr mit der Luft aus der Höhe vom unteren Ende des Rohres und dreht dann den Hahn so, daß die evakuierte Flasche mit dem Aluminiumrohr in Verbindung steht und die Luft einströmen kann. Darauf wird die Flasche sogleich wieder mit dem Hahn vorläufig verschlossen. Sobald als irgend möglich nach der Landung ist schließlich die Flasche in der Flamme einer mitgenommenen Gebläselampe durch Abziehen des Hahnstückes endgültig zu verschließen. In solchem Zustande kann dann die Luftprobe unbedenklich einige Zeit lang bis zur Analyse aufbewahrt werden.

Daß die Luftprobe durch die Berührung mit Hahnfett und Gummischlauch verunreinigt oder in ihrer Zusammensetzung verändert würde, was auch bei der Erdmannschen Analysenmethode nicht völlig von der Hand gewiesen werden kann, ist bei Verwendung gut gereinigten Materials für Hahnfett und Gummi und bei der kurzen Dauer der Berührung der Luft mit diesen Stoffen kaum anzunehmen.

Bei dem benutzten Aufnahmeverfahren wäre eine Verunreinigung der Luftprobe denkbar durch Füllgas des Ballons (Wasserstoff) und Ausatmungsluft (Kohlensäure). Um zu vermeiden, daß sich Wasserstoff vom Ballon her der Luftprobe beimischte, geschah die Füllung der Flasche nur dann, wenn der Ballon langsam fiel oder sich in einer Gleichgewichtslage befand. Die Kohlensäure der Ausatmungsluft läßt sich dadurch praktisch unschädlich machen, daß etwa fünf Minuten lang vor Entnahme der Luftprobe alle Korbinsassen nur durch Glasröhren, die mit körnigem Natronkalk gefüllt sind, ausatmen. Bei Anwendung von Sauerstoffatmung in größerer Höhe werden solche Absorptionsröhren vor die Ausatmungsventile der Atmungsmasken gesteckt. Während der zweiten und dritten der vier Ballonfahrten wurde so verfahren. Die Belästigung durch die Kohlensäurefänger ist jedoch bei einer ohnehin recht anstrengenden Hochfahrt so groß, daß während der vierten Fahrt darauf verzichtet wurde; da wir nur zu zweien im Korbe waren und die Luftproben vom Ende des Füllrohres 30 m unterhalb des Korbes stammen, ist eine Verunreinigung mit ausgeatmeter Kohlensäure trotzdem unwahrscheinlich.

Tabelle I.

Fahrt Nr.	Datum	Ballon	Aufstieg	Landung	Größte Höhe (m)	Tiefste Temp. (°C)	Fahrtstrecke (km)	Wetter	Bodenwind beim Aufstieg	Führer	Mitfahrer
1	2. 3. 8. 1911	Nordhausen, 1680 m³ Wasserstoff	Bitterfeld, 8ʰ55	Vorhop-Knesebeck, 9ʰ40	3260	+ 0,9	176	anti-zyklonal	ESE	Lindner	Härtel, Borsche, W.
2	27. 8. 1911	Nordhausen, 1680 m³ Wasserstoff	Bitterfeld, 7ʰ54	Lautitz-Löbau, 12ʰ48	4990	— 7,6	195	zyklonal	SW	Lindner	Steiger, Schmidt, W.
3	30. 9. 1911	Nordhausen, 1680 m³ Wasserstoff	Bitterfeld, 9ʰ32	Bolkenhain-Liegnitz, 3ʰ58	6350	— 28,8	350	zyklonal, Rückseitenwetter	W	Müller	W.
4	28. 9. 1912	Harburg III 2200 m³ Wasserstoff	Bitterfeld, 8ʰ27	Klaffenb.-Chemnitz, 1ʰ43	9100	— 43,8	206	anti-zyklonal	ESE	Flemming, W.	—

Tabelle II.

Fahrt Nr.	Luftflasche Nr.	Bei Füllung der Luftflasche: Zeit	Ballonort	Luftdruck (mm)	Temp. (°C)	Ballonhöhe[1] (m)	CO_2 (mm³ i. Lit.)	$H_2 + He + Ne$ (mm³ i. Lit.)	H_2-Spektrum	Bemerkungen
1	1	6ʰ0	Platendorf (Lüneburger Heide)	—	+ 14,1	1540	—	—	—	In der Nähe brennendes Moor.
1	(2)	7ʰ15		—	+ 1,6	3150	—	—	—	
2	(3)	11ʰ5	Senftenbg.-Bautzen	456	— 3,1	4200	—	—	—	Ballon zwischen Ci-Str u. Str-Cu.
2	4	11ʰ34		416	— 7,2	4930	—	—	—	
3	2	11ʰ25	Torgau-Pirna	364	— 24,8	5750	294,1	22,8	deutlich	Ballon über geschlossenem Str. mit aufstrebenden Cu.
3	6	11ʰ50		345	— 25,8	6150	—	—	—	
3	7	12ʰ27		340	— 27,5	6250	283,6	27,1	—	
3	5	12ʰ15		335	— 28,8	6350	278,3	24,5	deutlich	
4	3	11ʰ57	Merseburg-Chemnitz	262	— 36,6	8220	—	—	—	Ballon über einzelnen Cu.
4	8	1ʰ 2		247	— 40,7	8640	—	—	—	
4	(10)	12ʰ53		241	— 41,5	8800	—	—	—	
4	9	12ʰ32		236	— 42,3	8950	—	—	—	
4	11	12ʰ41		235	— 42,4	8980	—	—	—	
4	12	12ʰ22		233	— 42,8	9040	277,05	33,7	stark	

1) Die zu den einzelnen Luftproben gehörigen Werte der Höhe sind, entsprechend der Länge des herabhängenden Füllrohres, um 30 m niedriger als die Ballonhöhen.

In Tabelle I sind die Hauptdaten der vier Ballonfahrten mitgeteilt. Die erste Fahrt hatte nur den Zweck, die Methode zur Füllung der Luftflaschen zu erproben; Flasche 2 wurde nach dieser Fahrt wieder entleert. Bei der zweiten Fahrt zerbrach die Kapillare der Flasche 3 oberhalb des Hahnes infolge des Landungsstoßes. Die Kapillare der Flasche 10 sprang nach der vierten Fahrt beim Abschmelzen des Hahnes. Diese drei Luftproben scheiden daher für die Analyse aus.

Tabelle II enthält die wichtigsten Einzelheiten für die bei den vier Fahrten gesammelten Luftproben und die Ergebnisse der bis jetzt ausgeführten Analysen.

Die von den Herren Erdmann und Lange nach derselben Methode zum Vergleich ausgeführten Analysen Hallescher Luft ergaben folgendes: Nach fünf Bestimmungen im Jahre 1910, deren Werte um höchstens 1,3 mm³ voneinander abwichen, war der Gehalt an Neon, Helium und Wasserstoff zusammengenommen („Restgas") im Mittel 26,3 mm³ im Liter Luft; bei späteren Analysen (1913) wurden auch kleinere Restgasmengen gefunden. Freier Wasserstoff konnte spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Der Kohlendioxyd-Gehalt war stets größer als 300 mm³ im Liter Luft. Sonstige Kohlendioxyd-Bestimmungen haben selbst außerhalb von Städten kaum weniger als 290 mm³ ergeben; der Durchschnitt für das mitteleuropäische Festland ist 300 mm³ im Liter Luft[1]).

Wenn es gestattet ist an die in Tabelle II mitgeteilten vier Analysen von Luftproben aus größerer Höhe, mit allem Vorbehalt wegen des spärlichen Materials, bereits Folgerungen anzuknüpfen, so ist deutlich zu ersehen, daß in der freien Atmosphäre bis zu der Höhe von 9000 m:

1. der Kohlendioxyd-Gehalt der Luft mit zunehmender Höhe abnimmt,

1) J. Hann, Lehrb. d. Meteorologie, 3. Aufl. S. 5—6, 1913.

2. der Gehalt der Luft an Neon, Helium und Wasserstoff mit der Höhe wächst.

Die Abnahme der Kohlendioxydmenge in der Luft mit zunehmender Höhe ist hierdurch jedenfalls qualitativ gefunden worden. Frühere Bestimmungen des Kohlendioxyd-Gehalts[1]) der Luft auf hohen Bergen und bei Ballonfahrten bis 4000 m Höhe ergaben nicht mit Sicherheit eine merkliche systematische Änderung.

Ältere Analysen von Luftproben, die bei Ballonfahrten gesammelt waren, haben kaum eine Änderung in der Zusammensetzung der Atmosphäre ergeben[2]). Durch neuere Forschungen[3]) ist aber eine Zunahme der Mengen von Neon, Helium und Wasserstoff in der Luft für den Höhenbereich bis 8000 m festgestellt worden, was nun durch meine Versuche bis 9000 m Höhe bestätigt wird. Bei Gelegenheit der Annäherung des Halleyschen Kometen an die Erde im Jahre 1910 veranlaßte das Kgl. Aeronautische Observatorium in Lindenberg und die K. K. Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik in Wien Freiballonfahrten zum Zwecke von Luftuntersuchungen. Die bei den Lindenberger Fahrten gesammelten sieben Luftproben wurden von E. und H. Erdmann und H. Lange nach der Methode der fraktionierten Kondensation untersucht. Die Analysen ergaben, daß die Gesamtmenge Neon, Helium und Wasserstoff („Restgas") zwischen 80 und 8000 m Höhe von 26,2 auf 37,7 mm³ im Liter Luft anwächst, und daß auch der Gehalt an jedem einzelnen der drei Bestandteile mit der Höhe zunimmt; Kohlendioxyd konnte in der bei 8000 m Höhe entnommenen Probe qualitativ nachgewiesen werden. In den 14 Luftproben, die bei den Wiener Fahrten bis 7800 m Höhe gesammelt wurden, wies Haschek eine Zunahme des Wasserstoffgehalts mit der Höhe spektroskopisch nach.

Die Vermutung liegt nahe, daß die Wetterlage einen bestimmenden Einfluß auf den Grad der vertikalen Durchmischung in der Troposphäre ausübt. Die Antizyklone mit ihrer gleichmäßig ruhigen, absteigenden Luftbewegung wird für die Einstellung des Diffusionsgleichgewichts, für die Ausbildung einer Luftschichtung nach der Dichte der Bestandteile günstiger sein als die Zyklone mit den verhältnismäßig stärkeren und wechselnden, aufsteigenden Luftströmungen. Im Tief wird die Durchmischung kräftiger sein als im Hoch. Ein derartiger Einfluß der Wetterlage ist vielleicht bereits in der Zusammensetzung meiner vier bisher analysierten Luftproben erkennbar.

Die dritte Ballonfahrt fand statt auf der Rückseite eines großen, nach Osten abziehenden Tiefs bei dauernder starker Stratus-Bildung in 1500 m Höhe mit hochaufstrebenden Cumuluswolken und lebhaftem Westwind. Die Zusammensetzung der Luft von dieser Fahrt aus 5720 bis 6320 m Höhe weicht, wenn die Schwankungen der Analysenergebnisse reell sind, nur in einigen Zahlenwerten, sowie durch die deutliche Sichtbarkeit des Wasserstoffspektrums in dem zu erwartenden Sinne von der Zusammensetzung der Luft am Boden ab. Die vertikale Durchmischung im Tief ist jedenfalls bis 6000 m Höhe wirksam, genügt aber doch nicht immer vollständig zur Ausgleichung der unter der Wirkung der Schwere stattfindenden Diffusion.

Während der vierten Fahrt befand sich der Ballon mitten in einem Hoch bei nur leichter, vorübergehender Cumulusbildung unterhalb 400 m Höhe und schwachen, mit wechselnder Höhe vielfach drehenden Winden. Die Luftprobe von dieser Fahrt aus 9010 m Höhe zeigt deutlich in allen Punkten, und zwar erheblich mehr als die Proben zyklonaler Luft von der dritten Fahrt aus 6000 m Höhe, die Änderung der Luftzusammensetzung mit der Höhe im Sinne des Daltonschen Gesetzes. Jedoch selbst in diesem, durch die antizyklonale Wetterlage besonders günstigen Falle war das Diffusionsgleichgewicht in 9000 m Höhe nicht entfernt erreicht. Das lehrt der Vergleich des Analysenresultats mit der Luftzusammensetzung, die sich nach dem Daltonschen Gesetz und der Barometerformel für die verschiedenen Höhen berechnen läßt unter der Voraussetzung, daß jede vertikale Durchmischung fehlt. So findet beispielsweise Tetens[1]), indem er teilweise noch unsichere Annahmen über die Zusammensetzung der Luft am Boden zugrunde legt, folgende Zahlenwerte für die Volumenteile der hier in Betracht kommenden Luftbestandteile:

Höhe in km	0	4	8	12
CO_2	0,000300	0,000231	0,000173	0,000126
Ne	0,000010	0,000012	0,000014	0,000017
He	0,000010	0,000015	0,000024	0,000041
H_2	0,000020	0,000032	0,000053	0,000092

Es sind also nach den Analysen zwar bereits in der Troposphäre merkliche Abweichungen von der vollkommen gleichmäßigen vertikalen Durchmischung im Sinne einer Entmischung gemäß dem Daltonschen Gesetze vorhanden; eine vollständige Einstellung des Diffu-

1) J. Hann, l. c.
2) J. Hann, l. c. S. 8.
3) O. Tetens, Erg. d. Arb. d. Kgl. Aeron. Obs. Lindenberg, **8**, 219, 1911; A. Konschegg, Met. Zeitschr. S. 480, 1912.

1) O. Tetens, Erg. d. Arb. d. Kgl. Aeron. Obs. Lindenberg, **7**, 63, 1912.

sionsgleichgewichts aber findet jedenfalls in 9000 m Höhe noch nicht statt. Dasselbe zeigt auch die Zusammensetzung der bei den Lindenberger Ballonfahrten von 1910 gesammelten Luftproben bis zur Höhe von 8000 m.

Es liegt nahe, zur Kontrolle dieses Ergebnisses der Luftanalysen die Theorien der Diffusion auf das vorliegende Problem anzuwenden. Man könnte versuchen, rechnerisch zu ermitteln, in welcher Zeit für eine bestimmte Höhe bei gegebenen Werten von Druck und Temperatur die Entmischung der ebenso wie am Boden zusammengesetzten Luft bis zur praktischen Einstellung des Diffusionsgleichgewichts stattfindet, wenn man die bekannten Diffusionskoeffizienten k benutzt. Da jedoch die experimentell gefundene Veränderlichkeit von k schon mit den verschiedenen Diffusionstheorien schlecht übereinstimmt, hat man um so weniger für die wesentlich veränderten Bedingungen der vorliegenden Aufgabe bis jetzt die erforderlichen Grundlagen.

Andererseits könnte man daran denken, für die Troposphäre zu berechnen, welche Zeit die Luft braucht, um bei den wirklich stattfindenden Mischungsvorgängen vom Diffusionsgleichgewicht bis zu einer mittleren Zusammensetzung durchmischt zu werden. Aber hierfür reicht das vorliegende Beobachtungsmaterial über den vertikalen und horizontalen Luftaustausch und die Turbulenz in der Troposphäre zurzeit noch nicht aus.

Nach den Erwägungen über den Einfluß der Wetterlage auf den Grad der vertikalen Durchmischung der Luft in der Troposphäre ist zu vermuten, daß auch die Luft der untersten Schichten merkliche Schwankungen der Zusammensetzung in bestimmter Beziehung zur Wetterlage zeigen wird. Solche Untersuchungen, die vielleicht auch Aufschlüsse über die vorkommenden Geschwindigkeiten der Entmischung und Durchmischung bringen werden, sind in Aussicht genommen.

Zusammenfassung.

1. Bei vier Freiballonfahrten sind 11 Luftproben in Höhen zwischen 1500 und 9000 m gesammelt worden.

2. Ein von den bisherigen Methoden abweichendes Verfahren zur Aufnahme der Luftproben im Ballon wird beschrieben.

3. Ein Teil der Luftproben wurde von Herrn E. Erdmann nach der Methode der fraktionierten Kondensation auf den Gehalt an CO_2 Ne, He, und H_2, untersucht.

4. Es ergab sich mit wachsender Höhe in der Zusammensetzung der Luft eine Abnahme des Gehalts an CO_2 und eine Zunahme der Mengen von Ne, He und H_2.

5. Eine vollständige Einstellung des Diffusionsgleichgewichts nach dem Daltonschen Gesetze unter dem Einfluß der Schwere findet zwar in 9000 m Höhe noch nicht statt; jedoch kommen bereits in der Troposphäre merkliche Abweichungen von der gleichmäßigen vertikalen Durchmischnng vor.

6. Der Einfluß der Wetterlage auf den Grad der vertikalen Durchmischung in der Troposphäre wird besprochen.

Für Unterstützung dieser Arbeit aus der Trenkle-Stiftung und der Parey-Stiftung bin ich der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und der Philosophischen Fakultät der Universität Halle zu Dank verpflichtet.

Halle a. d. S., den 29. Juli 1916.

(Eingegangen 31. Juli 1916.)

Über die tägliche Periode der mikroseismischen Bewegung.

Von Otto Meißner.

Über die mikroseismische Bewegung von kurzer Periode sind in dieser Zeitschrift schon wiederholt Mitteilungen gemacht[1]). Im allgemeinen wird als Ursache meist noch nach der Wiechertschen Hypothese die Brandung an der norwegischen Küste angesehen, während Pechau diese mikroseismische Bewegung für örtlichen Ursprungs ansieht, was sie aber wegen der Gleichzeitigkeit der Ab- und Zunahme (im großen und ganzen) über weite Ländergebiete doch nicht sein kann. In einer kleinen Arbeit in den „Beiträgen zur Geophysik" (Band 13, S. 204—209[2])) habe ich auf Grund einer Zusammenstellung mit den verschiedenen meteorologischen Elementen einen Zusammenhang mit dem Luftdruck bzw. der Luftdruckverteilung über Europa gefunden, in dem Sinne, daß bei starker mikroseismischer Bewegung über Nordeuropa tiefer, über Süd- und Südosteuropa dagegen hoher Luftdruck herrscht, während bei Fehlen von mikroseismischer Bewegung die Luftdruckdifferenzen viel geringer sind. Dies bezieht sich vornehmlich auf die kalte Jahreszeit. Ein Parallelismus mit dem Seegang in Norwegen findet sich nach meinen Untersuchungen gleichfalls, was aber nicht wundernehmen kann, da dieser ja selbst wieder mit dem

1) B. Gutenberg, diese Zeitschr. 11, 1184—1185. 1910; C. Mainka, ebenda 14, 555—557, 1913; W. Pechau, ebenda 15, 415—416, 1914.

2) Vgl. auch: Seismometr. Beobachtungen in Potsdam für 1914. S. 21—23.

Luftdruck in engster Beziehung steht. Dagegen ist es sehr fraglich, ob er als primäre Ursache aufgefaßt werden kann, da in den Einzelfällen keineswegs ein sehr deutlicher Parallelismus besteht, sondern eben nur im allgemeinen.

Da die mikroseismische Bewegung im Sommer stets klein ist, ist natürlich auch ein roher Parallelismus mit der Temperatur vorhanden. Auch diese kann aber als primäre Ursache nicht in Frage kommen.

Nun hat die mikroseismische Bewegung aber auch eine, bisher wenig beachtete, und wo dies geschehen, meist auf Verkehrseinflüsse, also „künstliche" Störungen, geschobene, tägliche Periode. Für Graz finden sich nun dankenswerterweise aus den Jahren 1911—1915 (1914 fällt jedoch aus) viermal tägliche Ablesungen: um 0, 6, 12 und 18 Uhr abgedruckt. Diese lassen, wie aus der kleinen hier mitgeteilten Tabelle hervorgeht, die tägliche Periode sehr gut erkennen. (Für die Monate Mai bis September ist die mikroseismische Bewegung so klein, daß sie unberücksichtigt bleiben mußte.)

Mikroseismische Bewegung in Graz in μ.

	0^h	6^h	12^h	18^h	Mittel
Jan.	0,47	0,59	0,66	0,57	0,57
Febr.	0,40	0,52	0,59	0,50	0,50
März	0,21	0,31	0,35	0,30	0,29
April	0,05	0,09	0,10	0,09	0,08
Okt.	0,10	0,14	0,15	0,14	0,13
Nov.	0,21	0,28	0,33	0,30	0,28
Dezbr.	0,24	0,30	0,34	0,32	0,30
Mittel	**0,24**	**0,32**	**0,36**	**0,32**	**0,31**
Abw.	−0,07	+0,01	+0,05	+0,01	

Hiernach ist nicht anzunehmen, daß die tägliche Periode der mikroseismischen Bewegung allein vom menschlichen Verkehr herrührt; dann dürfte ihre Amplitude keine mit der Gesamtamplitude der mikroseismischen Bewegung parallele Schwankung zeigen, und selbst wenn man versuchte, dies auf den stärkeren Einfluß der Verkehrsstörungen bei Frostwetter zu schieben, so bliebe das Mittagsmaximum immer noch völlig unerklärt. Übrigens ist die Berufung auf den Frost als Ursache stärkerer mikroseismischer Bewegung, so plausibel sie auf den ersten Blick zu sein scheint, doch völlig hinfällig, wie schon vor längerer Zeit von Hecker mit meiner Unterstützung ausgeführte Untersuchungen gezeigt haben[1]).

Eine unbefangene Betrachtung der Tabelle zeigt entschieden, daß die tägliche Periode der mikroseismischen Bewegung einen „thermischen" Charakter hat. Keineswegs aber ist irgendwie an einen direkten Einfluß oder Zusammenhang mit der Temperatur oder auch der Sonnenstrahlung zu denken, denn diese Schwankungen sind ja gerade im Winter klein, im Sommer, wo die mikroseismische Bewegung fast verschwindet, groß!

Diese tägliche Periode zeigt sich nun auch in gleicher Größenordnung in Potsdam und in Hamburg. Sie bietet jeder bisher vorgeschlagenen Erklärung der mikroseismischen Bewegung große Schwierigkeiten. Die Brandung hat jedenfalls keine tägliche Periode von irgend merklicher Amplitude, aber auch die Luftdruckdifferenzen nicht. (Die tägliche Periode des Luftdrucks selbst ist bekanntlich eine doppelte und so klein, daß sie als Erklärungsgrund von vornherein ausscheidet.)

Mit aller Vorsicht möchte ich darauf hinweisen, daß ein gewisser, indirekter Einfluß der Sonnenstrahlung vielleicht doch zur Erklärung dieser täglichen Periodizität herangezogen werden könnte. Man könnte annehmen, daß unter dem Einfluß der ja auch im Winter immerhin noch vorhandenen Konvektionsströmungen der Wind tagsüber mehr stoßweise, in der Nacht dagegen gleichmäßiger weht, und daß hierdurch irgendwie eine Vergrößerung der Amplitude der mikroseismischen Bewegung während der hellen Tageszeit bewirkt wird. Eine große Wahrscheinlichkeit möchte ich dieser Erklärung freilich selbst nicht beilegen, doch scheint sie mir immerhin noch besser als gar keine.

O. Somville hat in einer „Contribution à l'étude des mouvements microsismiques"[1]) eine mit meiner Auffassung gut in Einklang zu bringende, aber etwas mehr spezialisierte Erklärung der Entstehung der kurzperiodischen mikroseismischen Bewegung gegeben. Die Stärke der mikroseismischen Bewegung soll der Luftdruckdifferenz in einem festen Ring um die Station proportional sein; Brandung als Ursache verwirft auch er. Der parallele Gang beider Erscheinungen, der mikroseismischen Bewegung und der Stärke der Brandung, weist eben nur auf eine beiden gemeinsame Ursache hin; nach Somvilles sowohl wie nach meiner Erklärung ist für beide Erscheinungen Parallelismus im großen und ganzen, im einzelnen aber oft Verschiedenheit zu erwarten, ganz wie es die Beobachtungen tatsächlich zeigen.

Ich möchte auch noch darauf hinweisen, daß die kurzdauernden Veränderungen der Windstärke bisher noch sehr wenig erforscht sind. Es gibt solche von sehr kurzer Dauer,

1) Seismometrische Beobachtungen in Potsdam für 1905, S. 15.

1) Publication de l'Observatoire royal de Belgique, 1914. (Referat in den Beiträgen zur Geophysik Band 14, Heft 1.)

von etwa einigen Tausendsteln Sekunden, wie das bekannte Summen der Telegraphendrähte beweist, das nach meinen Untersuchungen mit der absoluten Stärke des Windes nicht zusammenhängt, obwohl es zweifellos durch den Wind hervorgebracht wird. Von hier aus gibt es wahrscheinlich eine kontinuierliche Zunahme der Dauer dieser Schwankungen bis zu denen, die man auf den Anemographenaufzeichnungen als mehr oder weniger regelmäßige Perioden von einigen Minuten Dauer verfolgen kann, und die man auch ohne jeden Apparat selbst empfindet. Ich halte es doch für nicht unmöglich, daß die Intensität der mikroseismischen Bewegung mit der Häufigkeit und Stärke gerade dieser kurzen Schwankungen der Windstärke in engem Zusammenhange steht.

Zusammenfassung: Die tägliche Periodizität der mikroseismischen Bewegung bietet allen bisherigen Erklärungsversuchen große Schwierigkeiten. Sie hängt möglicherweise mit kurzperiodischen Schwankungen der Windstärke zusammen. Ferner: die Brandung ist nicht als Ursache der mikroseismischen Bewegung anzusehen, sondern hat nur mit ihr einen annähernd parallelen Gang.

Potsdam, Geodätisches Institut, 3. August 1916.

(Eingegangen 4. August 1916.)

Zur Theorie des Glimmstroms. VI.[1]

Von Ragnar Holm.

Im Februar 1915 habe ich eine Theorie der Glimmstrom-Vorgänge vor der Kathode veröffentlicht[2]), woraus folgende Hauptsätze entnommen werden:

1. Ein gewisses Gebiet, die Kanalstrahlenquelle, liefert die zum Befreien der primären Kathodenstrahlen nötigen positiven Ionen.

2. Das räumliche Gebiet des Kathodenfalles, bis zum Glimmsaum gerechnet, ist etwas kleiner als die Kanalstrahlenquelle. Der Kathodenfall (nach älterer Definition, vgl. unten) ist ein wenig kleiner als der auf die Kanalstrahlenquelle fallende Potentialfall.

3. Bei einem bestimmten Kathodenfall ist die Dicke der Kanalstrahlenquelle vor einer genügend großen Scheibenkathode in freien Weglängen der Elektronen gemessen eine bestimmte, in weiten Grenzen unabhängig vom Druck.

4. Für die Abhängigkeit des Kathodenfalles von Druck und Stromdichte lassen sich, wie ich loc. cit. gezeigt habe, einfache Formeln durch Ähnlichkeitsbetrachtungen berechnen.

In der mir damals bekannten Beobachtungsliteratur fand ich allerdings keine vollkommene Bestätigung der hergeleiteten Formeln[1]). Ich habe leider erst nachträglich gefunden, daß die mangelnde Übereinstimmung mit den Beobachtungen darauf beruht, daß diese nicht mit Scheibenkathoden, sondern mit Drahtkathoden ausgeführt wurden. Für Drahtkathoden gelten besondere Gesetze, wie unten bewiesen werden soll.

Einige Monate nach mir hat C. A. Skinner[2]) eine mit der meinen im wesentlichen übereinstimmende Theorie des Kathodenfalles veröffentlicht und hat Teile seiner Theorie durch schöne Beobachtungen bestätigt. Diese Beobachtungen bestätigen auch meine Theorie.

Meine Berechnungen haben den Vorzug, daß sie von einem Minimum der Voraussetzungen ausgehen. Skinner, dessen Theorie weiter als die meine zielt, baut auf teilweise unsichere, bzw. unrichtige, vereinfachende Voraussetzungen (z. B. Ionisierung bei jedem Stoß). Ich wiederhole meine Ableitung hier in einer solchen Form, daß eine Schätzung für den Fall der Drahtkathoden daraus gefolgert werden kann. Dabei definiere ich den Kathodenfall als den Potentialfall zwischen dem Anfang der Kanalstrahlenquelle im neg. Glimmlicht, nahe dem Glimmsaum, und der Kathode. Diese Definition dürfte recht genau mit der für Messungen praktischen Definition Skinners: „Der Kathodenfall ist gleich der Potentialdifferenz zwischen dem Ort des Gradientenminimums im neg. Glimmlicht und der Kathode" übereinstimmen.

Wir denken uns, wie in T. d. G. II, § 4[3]), zwei ähnliche Entladungsröhren I und II, von denen II a-mal größere lineare Dimensionen (aller Teile) als I hat. Homologe Punkte sollen in beiden dasselbe Potential besitzen. Wie in T. d. G. II, § 4 bewiesen wurde, wird dies der Fall sein, wenn die Beziehungen A bis F des § 4 gelten. Aus den Beziehungen C und E und dem obigen Hauptgesetz 3 in der jetzt naheliegenden erweiterten Form: Bei ähnlicher Vergrößerung des Entladungsrohres und der freien Weglängen bleibt, im Falle konstanten Kathoden-

1) Meine Veröffentlichungen „Zur Theorie des Glimmstroms", diese Zeitschr. **15**, 241, 289, 782, 1914 und **16**, 20, 70, 1915, werden im folgenden mit T. d. G. I, II usw. bezeichnet.

2) R. Holm, T. d. G. IV, § 8, diese Zeitschr. **16**, 20 u. f. (besonders 26 bis 28), 1915.

1) Vgl. R. Holm, loc. cit. S. 28.

2) C. A. Skinner, Phys. Rev. **5**, 483 und **6**, 158, 1915. Referate von Schottky, Beibl. **40**, 26 und 28, 1916 sind mit Bezug auf meine Priorität irreführend.

3) R. Holm, diese Zeitschr. **15**, 289, 1914.

falles, die Dicke der Kanalstrahlenquelle, in freien Molekül- oder Elektronenweglängen gemessen, konstant — folgt dann unmittelbar das Gesetz:

Bei ähnlicher Vergrößerung des Entladungsrohres (mitsamt den Elektroden) und gleicher Vergrößerung der Molekülweglängen, aber unverändertem Kathodenfall verändert sich die Stromdichte an der Kathodenoberfläche umgekehrt proportional dem Quadrat der genannten Vergrößerung.

Wenn die Kathoden so große Scheiben sind, daß fast alle Kraftlinien die Kanalstrahlenquelle senkrecht zur Kathodenoberfläche durchqueren, kann die seitliche Ausdehnung der Kathode keine Bedeutung für die Abhängigkeit der Stromdichte vom Druck haben. Dann gilt einfach:

Bei konstantem Kathodenfall ist die Stromdichte an der Oberfläche großer Scheibenkathoden proportional dem Quadrat des Druckes.

Dieses Gesetz wurde für den Fall des normalen Kathodenfalles von Skinner experimentell bestätigt. Bei größerem Kathodenfall tritt natürlich als störendes Moment die Temperaturerhöhung im Gas immer mehr auf.

Beobachtungen an Zylinderkathoden mit dem Drucke angepaßten Durchmessern liegen nicht vor. Stark[1]) und Hehl[2]) haben ihre Beobachtungen über die Abhängigkeit der Kathodenstromdichte vom Druck an unveränderten drahtförmigen Kathoden gemacht. Die folgende Berechnung führt zu demselben angenähert gültigen Gesetz, das von Stark und Hehl gefunden wurde.

Es möge bedeuten: $\bar{\sigma}$ und σ die negative elektrische Ladungsdichte einer ebenen bzw. einer zylindrischen Kathodenoberfläche; $\bar{\varrho}$ und ϱ räumliche Ladungsdichte im Gase vor den betr. Kathoden; $\bar{l}$ und l Dicke der betr. Kanalstrahlenquellen; x Entfernung von der ebenen Kathode; r_0 Radius der zylindrischen Kathode und r Entfernung von deren Achse. Das Potential der Kathode wird gleich o gesetzt. Dann ist das Potential eines Punktes x, in der Kanalstrahlenquelle vor der ebenen Kathode

$$V = 2\pi\bar{\sigma}x_1 - 2\pi\int_0^{x_1}(x_1 - x)\,\bar{\varrho}\,dx, \qquad (1)$$

und das Potential eines Punktes r_1 vor der zylindrischen Kathode

$$V = 2\pi r_0\sigma\log\frac{r_1}{r_0} - 2\pi\int_{r_0}^{r_1} r\varrho\,dr\log\frac{r_1}{r}. \qquad (2)$$

1) J. Stark, diese Zeitschr. 3, 88, 1901.
2) N. Hehl, diese Zeitschr. 3, 547, 1902.

Wählen wir die Aufpunkte am Ende der Kanalstrahlenquelle, so wird $V = V_0$, dem Kathodenfall;

$$x = \bar{l} \text{ und } r_1 = r_0 + l^1) \qquad (3)$$

und außerdem, weil das Feld jenseits der Kanalstrahlenquelle als gleich Null betrachtet werden kann

$$\int_0^{\bar{l}}\bar{\varrho}\,dx = \sigma \text{ und } \int_{r_0}^{r_0+l} r\varrho\,dr = r_0\sigma. \qquad (4)$$

Wir denken uns nun ein Entladungsrohr mit zylindrischer Kathode, dessen Radius r_0 klein im Verhältnis zu l sei. Wir denken uns auch ein zweites ähnliches Entladungsrohr, dessen Kathodenradius ar_0 sei, wo $a > 1$, während bei konstantem Kathodenfall der Druck im zweiten Rohr a-mal kleiner als im ersten sei. Wenn Ladungsdichte und Stromdichte im ersten Rohr ϱ und j sind, so sind sie nach oben erwähnten Gesetzen und laut Beziehung D in T. d. G. II § 4 im zweiten Rohr gleich $\frac{\varrho}{a^2}$ und $\frac{j}{a^2}$. In dem zweiten Rohr denken wir uns nun bei konstant gehaltenem Druck und Kathodenfall den Kathodenradius bis auf den ursprünglichen Wert r_0 verkleinert, wobei die Ladungsdichten gleich σ' und ϱ' werden. Wir können die Dicke al der Kanalstrahlenquelle dabei als angenähert konstant betrachten. Es gilt für den Fall des Kathodenradius ar_0

$$V_0 = 2\pi ar_0\frac{\sigma}{a^2}\log\frac{a(r_0+l)}{ar_0} - 2\pi\int_{ar_0}^{a(r_0+l)} r\frac{\varrho}{a^2}\,dr\log\frac{a(r_0+l)}{r}, \qquad (5)$$

und für den Fall des wieder bis auf r_0 verkleinerten Kathodenradius

$$V_0 = 2\pi r_0\sigma'\log\frac{r_0+al}{r_0} - 2\pi\int_{r_0}^{r_0+al} r\varrho'\,dr\log\frac{r_0+al}{r}. \qquad (6)$$

Aus (4) folgt

$$ar_0\frac{\sigma}{a^2} = \int_{ar_0}^{a(r_0+l)} r\frac{\varrho}{a^2}\,dr \text{ und } r_0\sigma' = \int_{r_0}^{r_0+al} r\varrho'\,dr.$$

Durch Substitution in (5) und (6) erhalten wir:

$$V_0 = 2\pi\int_{ar_0}^{a(r_0+l)} r\frac{\varrho}{a_2}\,dr\log\frac{r}{ar_0}, \qquad (5')$$

1) Wahrscheinlich sind $\bar{l}$ und l auch bei gleichen Kathodenfällen nicht genau gleich groß. Sowohl der Kathodenfall wie die Dicke der Kanalstrahlenquelle muß etwas von der Form der Kathode abhängen.

$$V_0 = 2\pi \int_{r_c}^{r_c+al} r\varrho' dr \log \frac{r}{r_0}. \qquad (6')$$

Wir sondern nun diejenigen Teile der Integrale, welche die den Kathodensprung bildenden reflektierten (nach Skinner[1]) Ionenladungen enthalten, aus. Wenn die betr. Kathodensprünge S und S' sind, so sind die Werte der ausgesonderten Teilintegrale bzw. S und S'. Es gilt also

$$V_0 = S + 2\pi \int_{ar_0}^{a(r_c+l)} r \frac{\varrho_1}{a^2} dr \log \frac{r}{ar_0}, \qquad (5'')$$

$$V_0 = S' + 2\pi \int_{r_c}^{r_c+al} r\varrho_1' dr \log \frac{r}{r_0}, \qquad (6'')$$

wo jetzt die Ladungsdichten ϱ_1 und ϱ_1' nur die gegen die Kathode bewegten Kanalstrahlen umfassen. Das letzte Integral kann geschrieben werden:

$$2\pi \int_{r_c}^{ar_0} r\varrho_1' dr \log \frac{r}{r_0} + 2\pi \int_{ar_0}^{a(r_c+l)} r\varrho_1' dr \left(\log \frac{r}{ar_0} + \log a\right) - 2\pi \int_{r_c+al}^{a(r_c+l)} r\varrho_1' dr \log \frac{r}{r_0}. \qquad (7)$$

In diesem Ausdruck (7) können wir, wenn r_0 genügend klein ist, $\log a$ im großen Ganzen gegen $\log \frac{r}{ar_0}$ vernachlässigen. Das Integral $\int_{r_c}^{ar_0}$ umfaßt einen sehr kleinen Raum, dessen Ladung aus schnell bewegten Ionen besteht und deswegen nicht groß sein kann. Das Integral $\int_{r_c+al}^{a(r_c+l)}$ umfaßt auch einen kleinen Raum, dessen Raumladungsdichte außerdem klein ist. Die beiden letztgenannten Integrale können also gegen das mittlere Integral des Ausdruckes (7) vernachlässigt werden. Wir erhalten also schließlich als annähernd gültig:

$$\left.\begin{aligned} V_0 &= S + 2\pi \int_{ar_0}^{a(r_c+l)} r \frac{\varrho_1}{a^2} dr \log \frac{r}{ar_0} \\ &= S' + 2\pi \int_{ar_0}^{a(r_c+l)} r\varrho_1' dr \log \frac{r}{ar_0}. \end{aligned}\right| \qquad (8)$$

Wir machen die Annahme

$$S = S'. \qquad (9)$$

Dann wird die Gleichung (8) befriedigt, wenn

$$\varrho_1' = \frac{\varrho_1}{a_2} \qquad (10)$$

ist.

Es ist einleuchtend, daß die Lösung (10) auch mit guter Annäherung den Bedingungen des Ionisationsvorganges genügt, denn die Ionisation zwischen den Flächen $r = ar_0$ und $r = r_0$ ist belanglos und auf dem übrigen Teil der Kanalstrahlenquelle dürfte die Ionisation auch bei etwas variierendem Potentialfall innerhalb des betr. Raumes in der Hauptsache eine Funktion der Anzahl freier Weglängen, von $r = ar_0$ aus gemessen, sein.

Aus (10) folgt, daß bei a-facher Verminderung des Druckes ohne Veränderung des Kathodenfalls und ohne Veränderung der drahtförmigen Kathode, die Stromdichte in der Fläche $r = ar_0$ gleich j_0/a^2 wird, wenn j_0 die ursprüngliche Stromdichte an der Kathodenoberfläche bedeutet. In der Fläche $r = r_0$ ist die Stromdichte j_0' natürlich a-mal größer als in der Fläche $r = ar_0$.

Es ist also

$$j_0' = \frac{j_0}{a}. \qquad (11)$$

Die Gleichung (11) enthält gerade das von Stark und Hehl[1]) beobachtete Gesetz: Die Stromdichte an einer drahtförmigen Kathode, dessen Durchmesser klein gegen die Dunkelraumdicke ist, ändert sich bei konstantem Kathodenfall angenähert umgekehrt proportional dem Druck.

Die experimentelle Bestätigung von (11) enthält auch eine gewisse Bestätigung von (9).

Die obige Ableitung ist mit ziemlich groben Vernachlässigungen gemacht. Eine genauere Berechnung würde, wie aus der Art der Vernachlässigung leicht eingesehen, ein kleineres ϱ' ergeben und also etwa zu einem Gesetz

$$j_0' = \frac{j_0}{a^\varepsilon}, \qquad (11')$$

wo $1 < \varepsilon < 2$ ist, führen.

Es ist zu bemerken, daß die höhere Temperatur der Kathode und des Gases unmittelbar vor der Kathode bei vermehrtem Druck eine Vergrößerung der freien Weglänge und damit eine Verkleinerung des gemessenen ε bringt, d. h. das ohne Temperatureinwirkung genaue Gesetz (11') nach (11) zu verschiebt. Die bisherigen Messungen sind offenbar nicht gegen den Temperatureinfluß korrigiert. Hierin liegt wohl ein Grund ihrer guten Übereinstimmung mit (11).

Wir gehen nun zu einer vergleichenden

1) Vgl. T. d. G. IV, diese Zeitschr. **16**, 21 (besonders die Note 3), 1915.

1) Stark, loc. cit.; Hehl, loc. cit., vgl. T. d. G. IV, § 8, diese Zeitschr. **16**, 28, 1915.

Schätzung der Stromdichten an ebenen und zylindrischen Kathoden unter sonst gleichen Umständen über.

Wir nehmen an, daß derselbe Druck und derselbe Kathodenfall vor einer ebenen und einer zylindrischen Kathode vorhanden sind. Aus (1) und (2) ergibt sich dann:

$$V_0 = 2\pi\left[\bar{\sigma}\,\bar{l} - \int_0^{\bar{l}} (\bar{l} - x)\,\bar{\varrho}\,dx\right] \tag{12}$$

$$V_0 = 2\pi\left[r_0\sigma \log\frac{r_0+l}{r_0} - \int_{r_0}^{r_0+l} r\varrho\,dr \log\frac{r_0+l}{r}\right].$$

Der Schwerpunkt der Ladungsschichten $\bar{\varrho}\,dx$ möge sein:

$$x = X.$$

Dann ist

$$\int_0^{\bar{l}} (\bar{l} - x)\,\bar{\varrho}\,dx = \bar{\sigma}(\bar{l} - X).$$

Wenn wir schreiben:

$$\int_{r_0}^{r_0+l} r\varrho\,dr \log\frac{r_0+l}{r} = \int_{r_0}^{r_0+l} r\varrho\,dr\,(\log(r_0+l) - \log r),$$

so sehen wir, daß eine Art Schwerpunkt, log R, zu den Ladungsschichten $r\varrho\,dr$ auch vorhanden ist, der folgender Gleichung genügt:

$$r_0\sigma \log\frac{r_0+l}{R} = \int_{r_0}^{r_0+l} r\varrho\,dr \log\frac{r_0+l}{r}.$$

Anstatt (12) können wir also schreiben:

$$V_0 = 2\pi\bar{\sigma}X = \\ = 2\pi r_0\sigma \log\frac{R}{r_0}. \tag{13}$$

Es mögen $\bar{j}$ und j die betr. Stromdichten an der ebenen und der zylindrischen Kathodenoberfläche bedeuten. Es ist:

$$\bar{j} = \bar{v}_0\bar{\sigma}, \tag{14}$$

wo $\bar{v}_0$ eine gewisse mittlere Geschwindigkeit der Ionen bedeutet.

Den Vorgang vor der zylindrischen Kathode untersuchen wir für $\lim_{r_0=0}$. Die Ladungen der Kanalstrahlenquelle werden hauptsächlich von durch sekundäre Kathodenstrahlen mittels Stoßes erzeugten positiven Ionen während ihrer Bewegung nach der Kathode gebildet. Auf das Erzeugungsgebiet dieser Ionen muß ein größerer Potentialfall als eine Ionisierungsspannung fallen. Man kann demnach bei abnehmendem r_0 mit einer unteren Grenze v_0 der mittleren Ladungsgeschwindigkeit rechnen. Außerdem ist klar, daß es bei abnehmendem r_0 auch eine untere Grenze R_0 des R gibt. Die Stromdichte an der zylindrischen Kathode ist somit

$$j \geq v_0\sigma, \tag{15}$$

oder nach Substitution aus (13)

$$j \geq v_0\bar{\sigma}\frac{X}{r_0 \log\frac{R}{r_0}} > v_0\bar{\sigma}\frac{X}{r_0\log\frac{R_0}{r_0}} = \frac{v_0}{\bar{v}_0}\frac{\bar{v}_0\bar{\sigma}X}{r_0\log\frac{R_0}{r_0}}$$

oder

$$j \geq \frac{v_0}{\bar{v}_0}\cdot\frac{X}{r_0\log\frac{R_0}{r_0}}\cdot\bar{j}\,. \tag{16}$$

(Bemerkung: Es dürfte gelten $v_0 < \bar{v}_0$).

Offenbar ist infolge (16)

$$\lim_{r_0=0}\frac{j}{\bar{j}} = \infty\,,$$

und zwar nähert sich $j/\bar{j}$ der Unendlichkeit nach demselben Gesetz wie es bei abnehmendem r_0

$$\frac{1}{r_0\log\frac{R_0}{r_0}}$$

tut.

Da es nicht anzunehmen ist, daß zu einem gewissen Kathodenradius ein Minimum des j gehört, dürften wir behaupten können, daß bei konstantem Kathodenfall und Druck die Stromdichte an einer zylindrischen Kathode größer als an einer ebenen ist und daß sie mit abnehmendem Kathodenradius zunimmt.

Über die Herleitung der Beziehung zwischen Kathodenfall und Stromdichte siehe T. d. G. IV, § 8[1])!

1) R. Holm, diese Zeitschr. **16**, 27, (erste Spalte) 1915.

(Eingegangen 3. August 1916.)

Über Röntgenstrahlspektra, die an gekrümmten Kristallflächen erzeugt wurden.

Von P. Cermak.

Schon von de Broglie[1]), der zuerst auf photographischem Wege Röntgenstrahlspektra aufnahm, ist vorgeschlagen worden, die Interferenzreflexion der Strahlen statt an einer drehbaren Kristallplatte an einem gekrümmten Kristalle zustande kommen zu lassen. Der Gedanke ist von verschiedenen Autoren durchgeführt worden; man gewinnt auf diesem Wege an Versuchszeit, doch verlieren die so gewonnenen Spektra für die genaue Ausmessung der Wellenlängen an Wert, da der Reflexionsort beim gebogenen Kristall nicht für alle Wellenlängen an der gleichen

1) de Broglie, Journ. de Phys. (5) **4**, 101, 1914.

Stelle liegt[1]). Immerhin sind solche Versuche zu schneller Orientierung wertvoll bei allen jenen Kristallen, die eine Biegung zulassen. Daß sie unter Umständen auch Aufschlüsse über Kristalleigenschaften geben können, davon sollen die folgenden Zeilen Zeugnis geben.

An einigen Mineralien, die eine Biegung unter typisch verschiedenen Bedingungen zulassen oder in natürlichem Zustande gekrümmte Flächen aufweisen, wurde mittels der Versuchsanordnung von de Broglie das Linienspektrum des Platins aufgenommen[2]). An eine technische Röntgenröhre mit guter Kühlung und Regeneriervorrichtung war ein kupferner Tubus angeschmolzen, der ein Loch von etwa 2 mm Durchmesser enthielt, das mit 0,01 mm Aluminium luftdicht überdeckt war. So trat aus der Röhre ein kräftiges und ziemlich enges Röntgenstrahlbündel aus und durch einen 2 cm tiefen, 0,2 mm weiten Spalt in einen als Röntgenspektrometer ausgebauten, lichtdichten Bleikasten ein, worin der Kristall in gleichem Abstande von Spalt und Platte auf einem Tischchen stand, das, wenn nötig, mit einem Uhrwerke in Drehung versetzt werden konnte. Eine besondere, aus einem alte Orchestrion hergestellte Anordnung schaltete sowohl Röhre wie Uhrwerk mit beliebig einstellbaren Pausen ein, so daß die einmal in Betrieb gesetzte Röhre ohne wesentliche Regenerierung stundenlange Belastung mit 3—5 Milliampere ohne Schaden vertrug. Für die Aufnahmen wurden Lumiere-Jougla-Platten und als diese infolge des Krieges nicht mehr erhältlich, gewöhnliche Schleußnersche Röntgenplatten benutzt.

Versuche mit Steinsalz. Steinsalzspaltungsstücke lassen sich bei einer Anwärmung auf mehr als 200° C bequem biegen und diese Biegung führt zu einer dauernden Deformation. Untersuchungen über die dabei stattfindenden Vorgänge im Kristallgefüge[3]) führten zur Annahme, daß dabei Gleitungen, Translationen auftreten, daß also die Biegung dadurch zustandekommt, daß Steinsalzschichten aneinander hingleiten, daß die Gleitflächen den Rhombendodekaederflächen parallel sind und daß die Gleitung in der Richtung [110] geschieht. Bei der Ausführung einer solchen Biegung entsteht also eine Steinsalzfläche, die leicht verwendbar ist, um ohne Drehung des Kristalls eine Aufnahme des Platinspektrums zu erhalten. Es fragt sich nun, ob die so erhaltene Aufnahme wesentliche Unterschiede gegen eine mit Drehkristall gewonnene aufweist.

Zur Verdeutlichung dieser Unterschiede ist zunächst eine Linienaufnahme am ebenen Drehkristall wiedergegeben (bei sehr weicher Röhre) und dazu noch eine zweite anders gewonnene Drehaufnahme, bei der die Reflexion an einer künstlich zusammengeklebten Steinsalzplatte stattfand, deren eine Hälfte ein Spaltstück aus einem farblosen, deren andere ein Stück aus einem tiefblauen Steinsalz war. Der Farbunterschied bedingt, wie zu erwarten war, keine Abänderung der Linien, aber die Aufnahme zeigt in der einen ihrer Hälften, und zwar besonders stark in der Nähe des Randes der betreffenden Hälfte, eine horizontale Unterteilung bzw. Streifung der Linien. Auch hat in der horizontalen Mittellinie des Bildes (das entspricht am Kristall der Stelle, wo die Ränder der beiden Spaltstücke verkittet sind) eine allgemeine Aufhellung zwischen den einzelnen Linien stattgefunden. Die Erscheinung ist wohl so zu deuten, daß bei der Spaltung der Stücke, besonders an den Rändern, sich Gleitungen ausbilden können und daß an den Rändern selbst auch eine allgemeine Verwirrung des Kristallgefüges zustandekommen kann, die dann für die allgemeine Aufhellung verantwort-

Fig. 1.

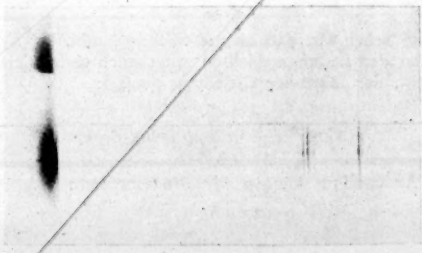


Fig. 2.

1) Eine eingehende Diskussion der Methode der Interferenzreflexion am sich drehenden Kristalle findet sich bei E. Wagner, diese Zeitschr 16, 30, 1915 und Ann. d. Phys. 46, 868, 1915.

2) Bei der Auswahl der für die Biegungserscheinungen charakteristischen Mineralien hat mich in liebenswürdiger Weise Herr Prof. Dr. H. Meyer in Gießen unterstützt. Das benutzte Röntgeninstrumentarium hat mir der Direktor der Veifa-Werke, Herr Ingenieur Fried. Dessauer in Frankfurt, bereitwillig zur Verfügung gestellt. Beiden Herren möchte auch ich an dieser Stelle danken.

3) Eine zusammenfassende, für Physiker geschriebene Darstellung dieser Vorgänge findet sich bei A. Johnsen, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik, 11, 226, 1914.

lich gemacht werden kann. Diese Vermutungen werden aber gewissermaßen erst rückwärts bestätigt durch das Aussehen der nun folgenden dritten Aufnahme, die das an einem nicht gedrehten aber gebogenen Spaltstücke gewonnene Spektrum wiedergibt. Die Linien des Spektrums bleiben durchaus kenntlich und an ihrem Ort; doch sind sie sowohl horizontal unterteilt wie vertikal zerfasert, ja es kommt vor, daß die Linie an irgendeiner Stelle in zwei bis drei, nebeneinanderliegende, natürlich viel feinere Elemente aufgelöst ist. Außerdem erscheinen neben den von der Drehaufnahme bekannten Linien eine Unzahl von einzelnen, feinen Linienstückchen. Bei vergrößerter Betrachtung erinnert das Aussehen an das von H. Seemann[1]) erhaltene Viellinienspektrum des Platins, und die von Wagner, Bragg und Seemann selbst gegebene Erklärung dieser damals irreführenden Aufnahme findet so nochmals eine Bestätigung. Auffallend am Bild 3 ist ferner, daß die Breite der Linien-

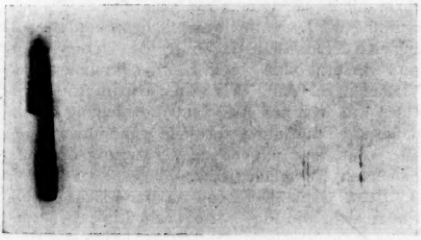


Fig. 3.

elemente wesentlich geringer ist, als die Linien bei der Drehaufnahme erscheinen. Während bei der Drehaufnahme am ebenen Kristall die Linienbreite auf der Platte durch die Spaltbreite und die Abstände des Kristalls von Spalt und Platte gegeben ist[2]), ist diese Beziehung natürlich nicht mehr gültig, wenn das zur Reflexion beitragende Element wesentlich kleiner als der Spalt selbst ist. Die Dicke der translatierten Schichten ist an Steinsalzkristallen zu 0,7 μ bestimmt worden[3]).

Wir können also die Zerfaserung der eigentlichen, immer auftretenden Platinlinien den Gleitungen nach den Rhombendodekaederflächen zuschreiben (aus deren Orientierung nach [110] erklärt sich wohl auch, daß viele dieser Elementchen eine Neigung gegen die Hauptrichtung der Linie aufweisen); die neu auftretenden Viellinien aber sind einer allgemeinen Wirrnis zu-

1) H. Seemann, diese Zeitschr. **15**, 794, 1914; Ann. d. Phys. **49**, 470, 1916.
2) E. Wagner, l. c.
3) A. Johnsen, l. c.

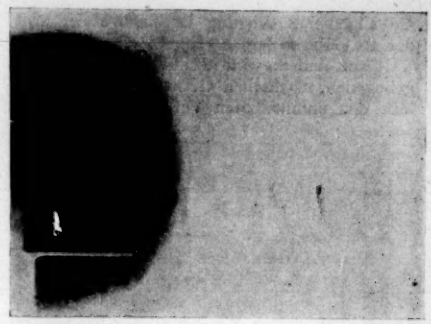


Fig. 4.

zuschreiben, die gerade am Steinsalze bei einer solchen gewaltsamen Biegung eintritt und die besonders scharf noch zutage tritt an den Enden des Spaltungstückes, da, wo die bei der Biegung immer sich ergebende Sattelfläche vielleicht sogar ein Zerreißen der aufbauenden Kristallelemente bedingt. Diese Wirrnis ist übrigens schon von Rinne[1]) an solchen gebogenen Spaltstücken mittels der v. Laueschen Durchstrahlungsmethode festgestellt worden. (Vgl. die Abbildung 4 seiner Tafel XX.) Wir haben also beim Steinsalz sowohl Translationen wie eine allgemeine Verwirrung in der Translationsrichtung vor uns.

Ist die bisherige Darstellung richtig, sind also bei der gewaltsamen Biegung die aufbauenden Elemente des Kristalls in Verwirrung gekommen, so ist ja der Spalt für die ganze Versuchsanordnung nicht mehr wesentlich, da dann die einzelnen, so kleinen Elemente des Kristalls selbst reflektierende Elemente darstellen würden. Bei ganz vollkommener Verwirrung freilich müßte die Reflexion nach allen möglichen Richtungen hin stattfinden und auf der photographischen Platte könnte keine Abbildung zustandekommen. Da jedoch nach unsrer bisherigen Annahme die in ganz bestimmter Richtung translatierten Elemente das Übergewicht haben müßten, so müßte gerade durch diese Elemente eine (wenn auch nicht gerade gute) Aufnahme des Linienspektrums ohne jede Anwendung eines ausblendenden Spaltes möglich sein. Und dies bestätigt das Bild 4, bei dem ein gebogenes Steinsalzstück, ohne daß ein Spalt vorgesetzt wäre, dem Einfluß des aus der Röhre tretenden Strahlenbündels ausgesetzt ist. Die Hauptlinien des Platinspektrums sind darauf deutlich erkennbar, doch sind sie aufgelöst in einzelne neben und übereinander liegende zarte Elemente und auch

1) F. Rinne, Ber. d. math-phys. Klasse d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. **67**, 303, 1915.

die allgemeine Wirrung ist da, wo der Rand der Sattelfläche lag, erkennbar.

Ganz anders wird das Reflexionsbild beim gebogenen, elastischen Glimmer. Das Bild 5 läßt den unmittelbaren Vergleich mit Steinsalz

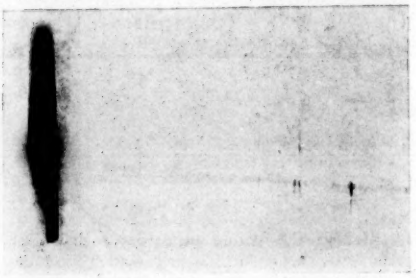


Fig. 5.

zu. Das Glimmerblatt war um einen Kork passenden Durchmessers gelegt und dieser Kork wurde auf ein gebogenes Steinsalzstück oben so aufgekittet, daß die beiden Reflexionsflächen auf dem gleichen Zylindermantel liegen sollten. Das wurde nicht ganz erreicht und deshalb divergieren die beiden Spektra im Bilde etwas. Die Reflexion am Glimmer geschah natürlich an der Basisfläche (001). Wesentlich ist jedenfalls, daß im Reflexionsspektrum des Glimmers, das Linien enthält, die den Spektren 1. bis 4. Ordnung angehören, alle Linien glatt und ohne Zerfaserung sind. Es tritt also hier eine ganz andere Art von Biegung vor uns, die keine dauernde Deformierung ergibt und sich deshalb auch nicht so wie bei Steinsalz im Bilde äußert. Bei elastischer Biegung erhalten wir demnach weder eine Zerfaserung der Linien noch ein Viellinienspektrum. Zwar sind bei genauerem Zusehen auch auf diesem Bilde dem Glimmer zugehörende Linien zu finden, die bei einer regelrechten Drehaufnahme nicht gefunden werden, doch hat das sicherlich den andern Grund, daß bei dem so leicht spaltbaren Glimmer immer Abblätterung ganz feiner Schichten erfolgt, die dann Reflexionsmöglichkeiten ergibt, die nicht zum eigentlich gesuchten Interferenzbilde gehören.

Nun kommen in der Natur vielfach gekrümmte Kristallflächen und gebogene Kristalle vor und es fragt sich, ob man mit Hilfe dieser Methode aufklären kann, inwieweit die betreffenden Kristallerscheinungen durch dauernde Translation, durch elastische Biegung oder durch andere Ursachen zustande gekommen sind. Das soll noch an einigen wenigen Beispielen gezeigt werden.

Läßt man die Reflexion am rhombischen Antimonit, und zwar an der Fläche (010) vor sich gehen (der mir in einem gut ausgebildeten, wellig gebogenen Exemplare zur Verfügung stand), so zeigt das gewonnene Bild (Figur 6) in bezug auf seine Linienstruktur eine deutliche Ähnlichkeit mit dem Steinsalze. Alle Linien

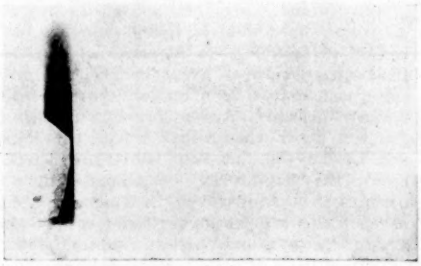


Fig. 6.

sind zerfasert und bestehen aus einzelnen Elementchen, die Elementchen behalten aber die Hauptrichtung der Linien im wesentlichen bei (da [010] zugleich Translationsfläche ist). Im Unterschiede zum Steinsalzbilde fehlt hier vollkommen das Viellinienspektrum. Wir hätten also im Antimonit einen Fall vor uns, bei dem die Biegung durch dauernde Translation zustande gekommen wäre, aber ohne eine allgemeine Verwirrung der aufbauenden Kristallelemente.

Beim Gips (Reflexion an der Fläche [010]) findet sich, wie Fig. 7 zeigt, ein Linienstruktur-

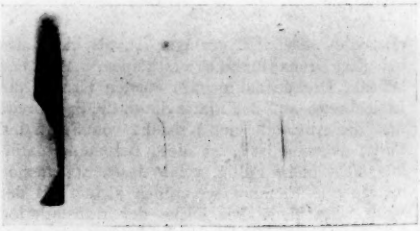


Fig. 7.

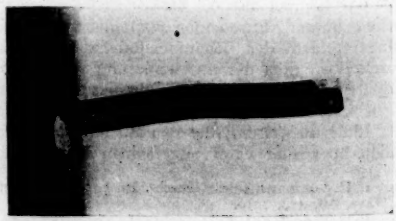


Fig. 8.

bild, das dem des Glimmers entspricht. Fig. 8 mag direkt einmal das bei dem Versuche verwendete Stück (in halber Größe) zeigen. Die Linien treten sowohl im ersten, wie im zweiten Spektrum glatt und ohne jede Zerfaserung auf und auch das Viellinienspektrum fehlt. Das so erhaltene Resultat, das freilich mit den bisherigen mineralogischen Annahmen etwas in Widerspruch steht, würde also besagen, daß der gebogene Gipskristall bei seiner Entstehung elastisch gewesen ist und daher keine Translation der Kristallelemente stattgefunden hat.

Ich benutzte dann weiter zur Reflexion die gekrümmte Rhombendodekaederfläche eines schönen großen Diamanten aus Südwestafrika und erhielt beim ruhenden Kristalle überhaupt kein Interferenzbild. So gekrümmte Flächen sind also überhaupt nicht durch Biegung entstanden, sondern haben ihren Grund wohl in bestimmten Anlagerungserscheinungen.

Diese wenigen Beispiele meiner vorläufigen Untersuchung mögen also zeigen, wie mit Hilfe der Interferenzreflexionsmethode der Röntgenstrahlen man Aufschluß erhalten kann über das Zustandekommen von Biegungen bei elastischen und nichtelastischen Kristallen.

Schließlich möchte ich noch auf eine in mehreren der angeführten Bilder zutage tretende Eigenschaft der Linien hinweisen. Sowohl beim Gips wie beim Antimonit stehen die erhaltenen Linien nicht nur als vertikale Striche da, sondern sie haben oben und unten Ansätze unter Winkeln, die durchaus denen entsprechen, die die reflektierende Fläche des Kristalls mit den angrenzenden Flächen bildet. (Das den Kristall treffende Röntgenstrahlbündel hatte in vertikaler Richtung eine größere Ausdehnung als die reflektierende Fläche.) Ich fand übrigens die gleiche Erscheinung bei einer hier nicht wiedergegebenen Drehaufnahme an der Oktaederfläche eines großen Diamanten. Wie mir scheint, liegt hier eine gewisse tatsächliche Bestätigung vor der Hauyschen Vorstellung von den molécules intégrantes, wonach sich alle Kristallformen irgendeiner kristallisierenden Substanz aus den zunächst gleichgestalteten Primitivformen aufbauen. (Am besten zu verstehen an Figur 9, die dem Lehrbuch der Mineralogie von Klockmann, 5. Auflage Seite 23 entnommen ist und darstellen soll, wie aus der Primitivform des Würfels sich das Dodekaeder entwickelt.)

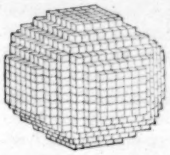


Fig. 9.

Es ist wohl leicht einzusehen, daß man ganz zwangsweise zu einer solchen Auffassung geführt wird; denn wenn wir etwa die Erscheinung beim Gips betrachten (Fig. 7), so würden erstens einmal die Netzebenen, die den schrägliegenden Anschlußflächen parallel sind, wenn sie wirklich als solche zur Reflexion beitrügen, im allgemeinen einen ganz andern Netzebenenabstand haben und so müßten die von ihnen herrührenden Spektra an andern Orten liegen als Spektra, die der vertikal liegenden Fläche entsprechen. Aber selbst wenn in einem ganz speziellen Falle der Netzebenenabstand für beide Flächenarten der gleiche wäre, so würden die Spektra, die von den Anschlußflächen herrühren, auf Geraden angeordnet erscheinen, die auch durch den Durchstoßpunkt des Primärbündels gehen, mit der horizontalen Richtung aber Winkel einschließen würden (entsprechend dem Kantenwinkel der beiden Flächen.) Es bliebe also nur noch der Ausweg übrig anzunehmen, daß gerade diese Netzebenen im Raume um die Primärstrahlrichtung als Drehachse gekrümmt verliefen, dann könnten die Fahnen der Linien an die Linien selbst sich anschließen; dann aber müßte auch die Fahne im zweiten Spektrum doppelt so lang sein wie die im ersten, und das ist durchaus nicht der Fall. Also scheint wirklich ein Nachweis des Raumgitteraufbaues vorzuliegen.

Gießen, Physikal. Institut der Universität, August 1916.

(Eingegangen 6. August 1916.)

ZUSAMMENFASSENDE BEARBEITUNGEN.

Über Kinetik von Elektronen und Ionen in Gasen.

Von J. Franck und G. Hertz.

Einer Aufforderung der Schriftleitung des Blattes folgend wollen wir hier eine Zusammenfassung unserer Arbeiten über Kinetik der Ionen und Elektronen bringen, etwa in der Art, wie es der eine von uns anläßlich eines Vortrages in Göttingen getan hat. Wir werden dabei auf Arbeiten anderer Autoren soweit eingehen, wie es zum Verständnis des Zusammenhanges erforderlich ist.

Eng verknüpft mit den Fragen der Kinetik der Elektronen und Ionen sind die Vorgänge bei der Stoßionisation; eine jede Stoßionisations-

theorie baut sich auf der Kenntnis der Kinetik der Elektronen und Ionen auf. Wir haben daher damit anzufangen kurz die Grundlagen der Stoßionisationstheorie zu erläutern.

Nachdem durch Versuche über Absorption von Kathodenstrahlen und Kanalstrahlen sichergestellt war, daß schnellbewegte Elektronen und Ionen bei Zusammenstößen mit Gasmolekülen diese zu zertrümmern vermögen, und zwar so, daß die Gasmoleküle ein oder mehrere Elektronen verlieren und selbst positiv geladen zurückbleiben, hat es nicht an Versuchen gefehlt, das Auftreten der nach J. Stark so genannten selbständigen Gasentladung durch diesen Prozeß der Stoßionisation zu deuten. Die einzige bis jetzt ausgebaute Theorie ist die von Townsend, aber auch diese gibt nicht die verwickelten Erscheinungen bei der Entladung selbst wieder, sondern beschränkt sich darauf, den Übergang von der unselbständigen zur selbständigen zu erklären und die Bedingungen des Einsetzens der selbständigen Entladung festzulegen.

Wir wollen einen einfachen solchen Fall nach Townsend betrachten. Er läßt sich leicht verallgemeinern. Denken wir uns einen ebenen von 2 Metallplatten gebildeten Kondensator, der Gas von wenigen Millimetern Druck enthält und lassen wir auf die Kathodenplatte ultraviolettes Licht fallen, so daß Elektronen ausgelöst werden. Dann ergibt eine Stromspannungskurve das bekannte Bild, wie es die Fig. 1 zeigt.

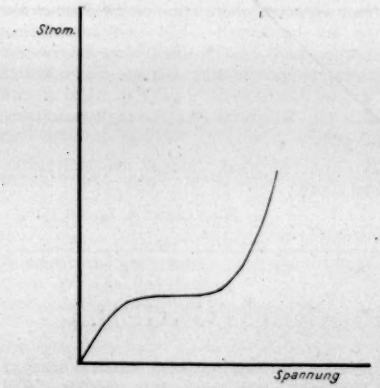


Fig. 1.

Zuerst steigt der Strom mit wachsender Spannung stark an, dann kommt das Gebiet der Sättigung, bis schließlich bei weiterer Spannungssteigerung der Strom wieder schnell ansteigt, um endlich in die selbständige Entladung überzugehen. Das Einsetzen der selbständigen Entladung erfolgt bei ganz bestimmten, vom Gasinhalt, Druck und Abstand der Platten abhängigen Potentialen. Die Entladung ist dann selbständig wenn ihr Bestehen unabhängig ist von der Einwirkung des fremden Ionisators, hier des ultravioletten Lichtes. Das Gebiet der Stromspannungskurve zwischen Sättigungsstrom und selbständiger Entladung ist es, was in der Stoßionisationstheorie behandelt wird. Die Voraussetzung, die man zugrunde legt, ist die, daß der Anstieg des Stromes über den Sättigungswert hinaus nur durch die Selbstvermehrung der Elektronen und Ionen durch Zusammenstöße mit den Molekülen bedingt ist.

Da man aus den Lenardschen Arbeiten weiß, daß bei kleineren Potentialen hauptsächlich die Elektronen zu ionisieren vermögen, nimmt man an, daß der erste Anstieg der Kurve nach der Sättigung nur durch Elektronenstoß hervorgerufen ist. Außer diesen experimentell begründeten Voraussetzungen wird von Townsend[1]) die Hypothese eingeführt, daß bei gegebenem linearen Potentialgradienten und gegebenem Gasdruck die Zahl der auf der Einheit der Wegstrecke durch ein stoßendes Elektron neu erzeugten Ionenpaare konstant ist. Es mögen α Ionenpaare auf je 1 cm Weg, den ein Elektron von der Kathode zur Anode zurückzulegen hat, neu gebildet werden und bei der Sättigung n_0 Elektronen in der Sekunde von der Kathode ausgehen. l sei der Abstand der Elektroden, dann ist die Zahl der pro Sekunde an der Anode ankommenden Elektronen

$$n = n_0 \, e^{\alpha l}.$$

Bei nicht zu niedrigen Drucken bzw. nicht zu hohen Feldstärken gibt diese Formel in der Tat die Abhängigkeit des Stromes vom Plattenabstand gut wieder. Geht man zu höheren Feldstärken über, bei welchen man sich dem Entladungspotential nähert, so steigt der Strom schneller an, als der Formel entspricht. In Übereinstimmung mit Erfahrungen, die Versuche an Kanalstrahlen ergeben haben, nimmt Townsend an, daß jetzt auch die positiven Ionen sich an der Ionisation durch Stoß beteiligen (in einer Arbeit von E. v. Bahr und J. Franck[2]) ist die Berechtigung dieser Auffassung direkt erwiesen worden durch Aufnahme von Stromspannungskurven in einer Anordnung, in welcher von der Anode positive Ionen ausgingen, anstatt der von der Kathode ausgehenden Elek-

1) J. S. Townsend, The Theory of Ionization of Gases by Collision. London 1910.
2) E. v. Bahr und J. Franck, Verh. d. D. Phys. Ges. 16, 57, 1914.

tronen). Nennen wir jetzt β die Anzahl der Ionenpaare, die unter diesen Bedingungen die positiven Ionen pro Zentimeter Wegstrecke bilden, so ergibt die Rechnung für die Abhängigkeit der Zahl der ankommenden Elektronen von der Zahl der ausgehenden die Beziehung:

$$n = n_0 \frac{(\alpha-\beta)e^{(\alpha-\beta)l}}{\alpha-\beta e^{(\alpha-\beta)l}}.$$

Bei höheren Feldstärken stimmt diese Gleichung gut mit der Erfahrung überein; sie ermöglicht es, eine Aussage über das Einsetzen der selbständigen Entladung zu machen. Der Begriff der selbständigen Entladung bedeutet ja, daß eine endliche Anzahl von Elektronen an der Anode ankommt, wenn die von der Kathode ausgehende Zahl von Elektronen $n_0 = 0$ ist. Die Gleichung zeigt, daß dieser Fall eintreten muß, wenn

$$\alpha = \beta e^{(\alpha-\beta)l}$$

ist. Auch diese Folgerung der Townsendschen Theorie hat sich gut bestätigt.

Townsend hat weiter versucht, aus der experimentell gefundenen Abhängigkeit der Größen α und β vom Gasdruck und der Feldstärke weitere Schlüsse zu ziehen über die Kinetik der Elektronen und Ionen; insbesondere hat er versucht, die Ionisierungsspannung der Elektronen zu berechnen. Den Begriff der Ionisierungsspannung haben Stark, Lenard und Thomson geprägt. Sie haben festgestellt, daß Elektronen eine bestimmte Mindestgeschwindigkeit haben müssen, um durch Stoß Moleküle ionisieren zu können. Die Spannung, welche die Elektronen frei durchlaufen müssen, um diese zur Ionisierung erforderliche Mindestgeschwindigkeit zu erlangen, nennt man die Ionisierungsspannung. Die ersten direkten Messungen dieser Größe hat Lenard[1]) vorgenommen. Nach Lenard besitzt ein Elektron die Ionisierungsenergie, wenn es 11 Volt durchfallen hat. Will man mit Townsend die Ionisierungsspannung aus der Stromspannungskurve berechnen, so muß man eine Hypothese über die Art der Zusammenstöße der Elektronen mit den Gasmolekülen einführen. Townsend nahm an, daß die Elektronen die Energie, die sie im elektrischen Felde zwischen zwei Zusammenstößen mit Molekülen gewinnen, bei jedem Zusammenstoß an die Gasmoleküle wieder abgeben. Dabei soll es ganz gleichgültig sein, ob das stoßende Elektron mehr oder weniger als die zur Ionisierung nötige Energie besitzt, immer ist der Stoß unelastisch. Die Elektronen können daher im elektrischen Felde keine größere Energie gewinnen, als sie auf einem einzelnen freien Wege erwerben können. Ionisierende Zusammenstöße können also nur diejenigen Elektronen ergeben, die auf einem freien Wege die Ionisierungsspannung oder mehr frei durchfallen haben. Es ist leicht ersichtlich, daß man auf Grund dieser Annahmen aus dem Wert der Größen von α und β bei bekanntem Druck und bekannter Feldstärke die Ionisierungsspannung berechnen kann, wenn man die freien Weglängen der Elektronen kennt. Indem Townsend für diese dieselben Werte einsetzt, wie sie die Gasmoleküle bei den betreffenden Drucken haben würden, erhält er für die verschiedenen Gase Werte der Ionisierungsspannung, die der Größenordnung nach mit den Lenardschen direkt gemessenen übereinstimmen. Aus dem Wert von β läßt sich die Ionisierungsspannung der positiven Ionen nicht berechnen, da die Annahme des völligen Energieverlustes beim Zusammenstoß bei positiven Ionen ja offensichtlich falsch ist.

Trotz der ungefähren Übereinstimmung wird man gegen diese Art der Berechnung der Ionisierungsspannung der Elektronen Bedenken hegen müssen, da eine Reihe von Erfahrungstatsachen über das Einsetzen der Entladung nicht mit den zugrunde gelegten Hypothesen in Einklang zu bringen ist. Im stärksten Widerspruch zu dieser Theorie steht das Verhalten der elektrischen Entladung in Edelgasen und Metalldämpfen. Z. B. haben Ramsay und Collie[1]) gefunden, daß Neon von 5 Atmosphären Druck die Entladung noch so leicht entstehen läßt, wie etwa Luft bei 1 cm Druck, und zwar tritt sie in Form eines Geißler-Bogens auf. Äußerst geringe Verunreinigungen erhöhten das Entladungspotential so stark, daß z. B. Neon, mit 1 Proz. Sauerstoff gemischt, sich nicht viel von gewöhnlicher Luft unterscheidet. Man kann das gesamte Verhalten der Edelgase und Metalldämpfe der Entladung gegenüber am besten wiedergeben durch die Annahme, daß in ideal reinen Gasen und bei höheren Drucken das Entladungspotential überhaupt völlig unabhängig vom Gasdruck wird. Weniger ausgesprochen, aber immer noch sehr deutlich, wie z. B. Warburg bei der Spitzenentladung gezeigt hat, ist die Beeinflussung der Entladung in Stickstoff und Wasserstoff durch Verunreinigungen. Dieser Einfluß der Verunreinigungen und die Unabhängigkeit der dielektrischen Festigkeit vom Druck ist mit Townsends Hypothese des allgemein unelastischen Stoßes der Elektronen unvereinbar, vielmehr muß man annehmen, daß die Gasmoleküle je nach der Art des betreffenden Gases sich den Elektronen gegenüber verschieden verhalten, wie schon Warburg[2]) ver-

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. (4) **8**, 149, 1903.

1) Ramsay und Collie, Proc. Roy. Soc. **59**, 259, 1896.
2) E. Warburg, Ann. d. Phys. (4) **2**, 295, 1900.

mutete. Ein experimenteller Anhalt dafür ergab sich aus den Untersuchungen von Franck[1] über Ionenbeweglichkeit in diesen Gasen. Franck konnte zeigen, daß die verschiedenen Gase sich den bei der Ionisation abgespaltenen Elektronen gegenüber ganz verschieden verhalten. In reinen Edelgasen und Metalldämpfen und im Stickstoff bleiben die Elektronen bis zu ihrer Wiedervereinigung mit positiven Ionen als freie Elektronen bestehen. Dagegen werden sie in elektro-negativen Gasen, wie z. B. in Sauerstoff, Chlor, Brom oder Jod sofort von neutralen Gasmolekülen eingefangen und zu negativen Ionen umgebildet. Man kann die Gase entsprechend ihrer Fähigkeit, negative Ionen zu bilden, in eine Art Spannungsreihe der Elektronenaffinität einordnen. Neuerdings hat diese Reihe eine Erweiterung erfahren durch Versuche von Haines[2]. Bei dieser Sachlage erschien es uns aussichtsreich, in einer Reihe von Einzeluntersuchungen die Kinetik der Elektronen und Ionen in verschiedenen Gasen zu studieren, d. h. vor allen Dingen die mittlere freie Weglänge der Elektronen und Ionen und die Ionisierungsspannung sowie den Energieaustausch bei Zusammenstößen auf direkte Weise messend zu verfolgen. Die Untersuchungen beziehen sich dabei auf Elektronen und Ionen mit solchen Geschwindigkeiten, wie sie bei den gewöhnlichen Entladungen vorkommen, d. h. auf Geschwindigkeiten zwischen 0 Volt und der Ionisierungsspannung. Das Verhalten der größeren Geschwindigkeiten ist überdies in einer großen Reihe von Versuchen schon studiert worden, z. B. sehr eingehend von Lenard und seinen Schülern.

Die Aufgabe, die Kinetik der Elektronen und Ionen nach direkten Methoden zu untersuchen, läßt sich viel leichter ausführen als entsprechende Untersuchungen über das Verhalten der Moleküle. Man kann nämlich Elektronen und Ionen als eine prozentisch so geringe Verunreinigung im Gase auffassen, daß man nur die Zusammenstöße mit den Gasmolekülen, nicht die Zusammenstöße der Teilchen untereinander zu berücksichtigen braucht. Trotzdem jedoch kann man die Bewegungen dieser geringen Zahl von Teilchen verfolgen, da sie sich von den anderen Molekülen durch ihre Ladung auszeichnen, welche es außerdem ermöglicht, Betrag und Richtung ihrer Geschwindigkeit durch elektrische Felder zu beeinflussen.

Um das abweichende Verhalten der Edelgase und Metalldämpfe mit der Townsendschen Theorie in Einklang zu bringen, müßte man annehmen, daß die beiden nach dieser Theorie für das Verhalten der Elektronen allein maßgeblichen Größen, die mittlere freie Weglänge der Elektronen und die Ionisierungsspannung, in diesen Gasen extreme Werte besäßen. Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurden zunächst Messungen dieser beiden Größen angestellt. Für die Ionisierungsspannung hatte, wie oben erwähnt, nach einer direkten Methode Lenard[1] 11 Volt erhalten, während v. Baeyer[2] und Dember[3] mit ähnlichen Methoden 10 bzw. 9 Volt gefunden hatten. Ob die Ionisierungsspannung in verschiedenen Gasen eine charakteristische Größe sei, war nicht festgestellt. Lenard selbst ließ es offen, ob 11 Volt eine für alle Gase geltende Ionisierungsspannung wäre oder ob die gleiche Verunreinigung in allen untersuchten Gasen ein solches Resultat vorgetäuscht hätte. Unser Untersuchungsprinzip[4] läßt sich leicht an Hand des in Fig. 2 dargestellten Schemas übersehen.

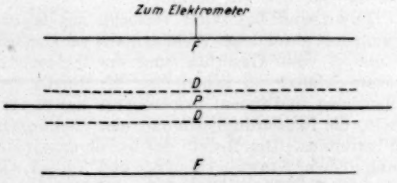


Fig. 2.

Als Elektronenquelle dient ein glühender Platindraht P, welcher sich in der Achse eines aus Platindrahtnetz bestehenden Zylinders D befindet. Dieser wird wieder von einem weiteren Zylinder F aus Platinfolie umschlossen, welcher mit einem empfindlichen Elektrometer verbunden ist. Bei der Messung wird der Glühdraht dauernd auf einem Potential von + 10 Volt gegen Erde gehalten, das Drahtnetz wird auf ein variables Potential von $10 + V$ Volt gebracht. Auf diese Weise wird erreicht, daß die vom Glühdraht ausgehenden Elektronen zunächst durch eine Potentialdifferenz von der Größe V beschleunigt werden, um dann durch das Drahtnetz hindurch in ein verzögerndes Feld einzutreten. Da dieses stets um 10 Volt höher ist als das beschleunigende, so können die Elektronen nie den Auffangezylinder treffen. Dagegen muß eine Aufladung, und zwar eine positive des Elektrometers eintreten, wenn die

1) J. Franck, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 291 u. 613, 1910.
2) Haines, Phil. Mag. (6) **30**, 503, 1915.

1) P. Lenard, l. c.
2) O. v. Baeyer, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 96, 1908.
3) H. Dember, Ann. d Phys. (4) **30**, 137, 1909.
4) J Franck und G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 34, 1913.

Elektronen in dem Raum zwischen Drahtnetz und Auffangezylinder durch Stoß positive Ionen erzeugen. Steigert man also die Geschwindigkeit der Elektronen durch schrittweise Erhöhung der beschleunigenden Spannung V, so erhält man in dem Augenblick eine positive Aufladung des Elektrometers, in welchem die beschleunigende Spannung gleich der Ionisierungsspannung geworden ist. Mit wachsender Geschwindigkeit der Elektronen steigt der Strom dann schnell an, da immer mehr Elektronen zur Ionisation gelangen. Fig. 3 gibt ein Beispiel solcher Kurven, die das plötzliche Einsetzen des Stromes in Stickstoff bei 7,5 Volt und in Wasserstoff bei 11 Volt, den Ionisierungsspannungen dieser Gase, zeigen.

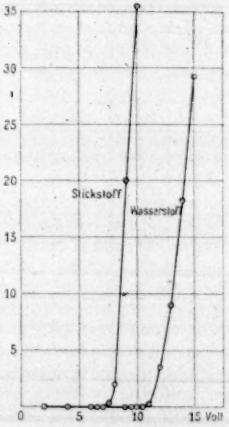


Fig. 3.

Es genügt nun nicht, die angelegte Spannung zu messen, bei der der Strom plötzlich einsetzt, sondern man muß sich auch überzeugen, daß die Elektronen die dieser Spannung entsprechende Geschwindigkeit wirklich besitzen. Kontaktpotentiale, elektrische Doppelschichten und die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen, mit der sie den Glühdraht verlassen, sind auszuschalten bzw. zu berücksichtigen. Besonderer Wert ist auf Reinheit der Gase zu legen, da in unreinem Gas der Strom da einsetzt, wo die am leichtesten ionisierbare Verunreinigung beginnt ionisiert zu werden. In Edelgasen, die eine hohe Ionisierungsspannung haben, sind solche Verunreinigungen besonders störend; völlig kann man sie hier nicht ausschließen, aber die Reinheit des Gases läßt sich soweit treiben, daß die wahre Ionisierungsspannung durch einen sehr scharfen Knick in der Stromspannungskurve erkennbar ist. Fig. 4 gibt ein Beispiel solcher Kurven in Argon und in Helium. Die Resultate für 6 Gase sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Helium	20,5 Volt	Wasserstoff	11 Volt
Neon	16 „	Sauerstoff	9 „
Argon	12 „	Stickstoff	7,5 „

Inzwischen ist eine bei Lenard ausgeführte Arbeit von F. Mayer[1]) erschienen, die unser Resultat insofern bestätigt, als ebenfalls definierte Ionisierungsspannungen für verschiedene

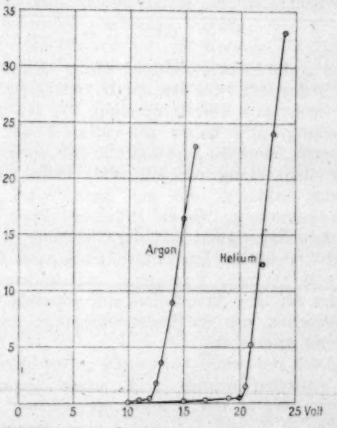


Fig. 4.

Gase erhalten wurden. Für Wasserstoff stimmen die Resultate überein; bei Stickstoff besteht eine Abweichung, die noch zu klären sein wird. Wir sind geneigt, unseren Wert für den richtigen zu halten, da bei Mayer die Versuchsverhältnisse nur wenig variiert wurden. Den Hauptwert legen wir jedoch auf die einatomigen Gase, da hier auch theoretisch die einfachsten Verhältnisse vorliegen und da ferner in diesen Gasen sich am sichersten jeder Einfluß von Doppelschichten auf den Metallen ausschließen läßt.

Nachdem gezeigt worden war, daß die Ionisierungsarbeit für die verschiedenen Gasmoleküle eine charakteristische Molekularkonstante ist, hat es an Versuchen nicht gefehlt, diese Größe auf Grund der verschiedenen neuen Vorstellungen über die Konstitution des Atoms zu berechnen. Zwei Wege müssen wir dabei unterscheiden. Bei dem ersten werden nur gewöhnliche Coulombsche Kräfte bei der Berechnung benutzt,

1) F. Mayer, Ann. d. Phys. (4) **45**, 1, 1914.

während der zweite auf der Quantentheorie basiert. Was zuerst auffällt, ist, daß sowohl in der Reihe der zweiatomigen wie der einatomigen Gase die Ionisierungsspannung um so größer ist, je kleiner der Molekularradius ist. Berechnet man die Arbeit, die gegen elektrostatische Kräfte zu leisten ist, wenn eine negative Einheitsladung von einer mit einer positiven Einheitsladung geladenen Kugel mit dem Radius des Gasmoleküls entfernt wird, so erhält man für die zu leistende Arbeit, je nachdem ob das Elektron im Innern der Kugel sitzt oder auf der Oberfläche, die Arbeiten

$$E = \frac{3}{2}\frac{e^2}{r} \quad \text{oder} \quad E = \frac{e^2}{r},$$

wobei e die Elementarladung und r den Atomradius darstellt. Die Messungsergebnisse zeigen eine recht gute Übereinstimmung mit der ersten Gleichung. Wir haben auf diesen Punkt hingewiesen, möchten uns jedoch mit einer späteren Berechnung von Beatty[1]) nicht einverstanden erklären, der auf diese Weise eine Übereinstimmung bis auf Bruchteile eines Volts zwischen Experiment und der Gleichung erhielt. Einerseits sind die Ionisierungsspannungen selbst nur auf ein halb Volt genau und andererseits ist der für den Atomradius einzusetzende Wert zu unsicher, um die Übereinstimmung als beweisend anzusehen.

Auch die zweite Auffassung ist verschiedentlich vertreten worden, z. T. schon bevor die sicheren Werte der Ionisierungsspannung feststanden, z. B. von J. Stark[2]). Sie beruht auf der Annahme, daß das loszulösende Elektron im Molekül eine Eigenfrequenz besitzt. Multipliziert man diese Frequenz mit dem Planckschen Wirkungselement h, so bekommt man eine Energie, die der Ionisierungsenergie gleichgesetzt ist. Nach dieser Auffassung ist die vom stoßenden Elektron zu übertragende Energie der kleinste Energiebetrag, den das schwingende Elektron aufzunehmen vermag. Setzt man als Frequenz des Elektrons diejenige der Dispersionselektronen an, so erhält man, besonders bei Benutzung der Cuthberthsonschen Werte, sehr gute Übereinstimmung. Aber auch dies durfte man nicht als beweisend ansehen, solange nicht direkt gezeigt werden konnte, daß die Energie des stoßenden Elektrons wirklich einem Elektron mit bestimmter experimentell feststellbarer Eigenfrequenz übertragen wird. Wir kommen auf diesen Punkt später zurück.

Ganz analoge Versuche, wie diejenigen über Ionisierungsspannung der Elektronen haben dann E. von Bahr und J. Franck (l. c.) über die Ionisierungsarbeit für positive Ionen ausgeführt. Die Apparatur war dieselbe, es wurden nur alle Feldrichtungen vertauscht und der Glühdraht entsprechend behandelt, so daß er viele positive Ionen abgab. Über die Ionisierung durch Stoß positiver Ionen kleiner Geschwindigkeit war noch nichts bekannt. Da sie sich bei der Stoßionisation erst bei größeren Geschwindigkeiten bemerkbar machen, so sollte man erwarten, daß die Ionisierungsspannung der positiven Ionen größer sei als die der Elektronen, um so mehr, als nach dem Impulssatz ein stoßendes positives Molekül dem Elektron im gestoßenen Molekül nicht seine ganze translatorische Energie übermitteln kann. Das Resultat entsprach der Erwartung nicht, wie deutlich aus den in Fig. 5

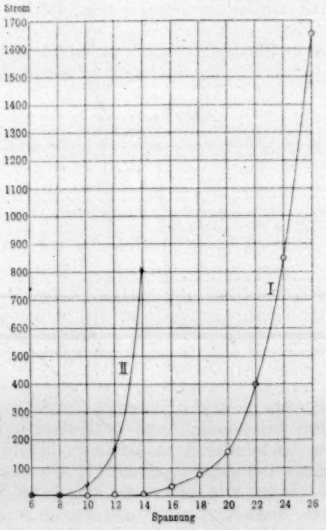


Fig. 5.

abgebildeten Kurven ersichtlich ist. Kurve I und Kurve II sind typisch für die Abhängigkeit der durch die positiven Ionen hervorgerufenen Ionisation von der Spannung, die sie durchlaufen haben. Beide Kurven sind in Wasserstoff vom gleichen Druck aufgenommen, nur ist bei Kurve II die Zahl der stoßenden positiven Ionen etwa 100mal größer als bei Kurve I. Das Ergebnis dieser Messungen ist, daß die positiven Ionen schlechtere Ionisatoren sind als die Elektronen und daß eine Ionisierungsspannung sich überhaupt nicht angeben läßt. Je mehr man die Zahl der primären stoßenden Ionen vergrößert,

1) R. T. Beatty, Phil. Mag. 26, 183, 1913.
2) J. Stark, diese Zeitschr. 9, 481 u. 889, 1908.

um bei so niedrigeren Potentialen erhält man die Ionisation. Der niedrigste Wert der Spannung, bei dem Ionisation nachgewiesen werden konnte, war 6 Volt. Dieses merkwürdige Resultat, daß noch unterhalb der Ionisierungsspannung der Elektronen von positiven Ionen ionisiert wird, ist unterdes von W. Pawlow bestätigt worden. Zu einer möglichen Deutung gelangt man, wenn man bedenkt, daß die stoßenden positiven Ionen, die vom Glühdraht abgegeben werden, nicht nur Wasserstoffionen sind, sondern z. T. auch aus Sauerstoff, Stickstoff und anderen Ionen bestehen. Man kann deshalb vermuten, daß bei dem Ionisationsprozeß nicht nur die translatorische Energie der positiven Ionen eine Rolle spielt, sondern daß auch chemische Kräfte entfaltet werden. Erfahrungen über die Umladung von Kanalstrahlen, siehe J. Franck[1]) und J. Stark[2]), scheinen dafür zu sprechen, desgleichen das Verhalten der Entladung der Edelgase und Metalldämpfe bei tiefen Drucken. In ihnen wird nämlich durch kleine Verunreinigungen mit aktiven Gasen die Entladung ebenso erleichtert, wie sie bei hohen Drucken erschwert wird. Auf diese vermutete Abhängigkeit der Ionisation durch positive Ionen von der chemischen Natur des stoßenden Ions soll später zurückgekommen werden. Hier mag genügen, daß nach den Arbeiten von Haber und Just[3]) die Wärmetönungen zur Ionisation ausgenutzt werden und für ein reagierendes Molekülpaar Energiebeträge von gleicher Größenordnung liefern können wie die Ionisierungsenergie.

Da die für die Ionisierungsspannung gefundenen Werte keine Erklärung für das der Townsendschen Theorie widersprechende Verhalten der Edelgase geben konnten, so war weiter die mittlere freie Weglänge der Elektronen zu untersuchen. Unsere Messungen dieser Größe[4]) beruhen auf der Tatsache, daß, wie die Gastheorie zeigt, von n_0 in einem gaserfüllten Raume vom Punkte $x = 0$ in der Richtung der x-Achse ausgehenden Teilchen die Anzahl

$$n = n_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}$$

den Weg von $x = 0$ bis x ohne Zusammenstoß mit einem Gasmolekül durchlaufen, wobei λ die mittlere freie Weglänge der Teilchen ist. Wenn man ein Mittel hat, um aus einem Strahl von Teilchen diejenigen herauszugreifen, welche noch keinen Zusammenstoß erlitten haben, so läuft die Messung der mittleren freien Weglänge also auf eine Absorptionsmessung heraus. Das Kennzeichen dafür, daß ein Teilchen keinen Zusammenstoß erlitten hat, ist, daß seine Bewegungsgröße, also Betrag und Richtung seiner Geschwindigkeit, unverändert geblieben ist. Zur Messung der mittleren freien Weglänge von Elektronen oder Ionen ist es also erforderlich, ein paralleles Bündel von solchen Teilchen einer bestimmten Geschwindigkeit zu erzeugen und die Geschwindigkeitsverteilung nach Durchlaufen einer bestimmten Gasstrecke festzustellen. Hierbei ergibt sich dann, wieviele Teilchen die Gasstrecke mit unveränderter Richtung und Geschwindigkeit durchlaufen haben.

Für Elektronen war die Aufgabe im Prinzip schon durch Lenards[1]) Messungen der Absorption langsamer Kathodenstrahlen gelöst. Nur hatte Lenard den Begriff der Absorption anders definiert und keine Geschwindigkeitsanalyse des Strahls vorgenommen. Die von uns benutzte Anordnung (Fig. 6) ähnelt daher der

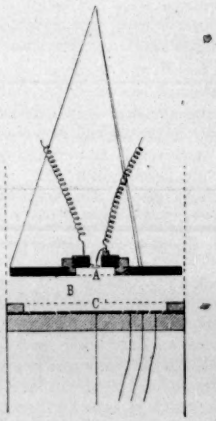


Fig. 6.

Lenardschen. Die von einem Glühdraht ausgehenden Elektronen werden durch ein im Raume A bestehendes elektrisches Feld beschleunigt und treten durch ein Drahtnetz in den feldfreien Raum B ein, dessen Länge variiert werden kann. Nach Durchlaufen dieses Raumes gelangen sie durch ein zweites Drahtnetz in den Raum C, in welchem sie durch ein entgegengesetzt gerichtetes Feld verzögert werden, so daß nur diejenigen Elektronen auf die Elektrometerplatte gelangen, welche imstande sind, gegen dieses verzögernde Feld anzulaufen.

1) J. Franck, diese Zeitschr. **14**, 623, 1913.
2) J. Stark, A. Fischer und H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. **40**, 499, 1913.
3) F. Haber, diese Zeitschr. **12**, 1035, 1911.
4) J. Franck und G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 373, 1913.

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. (4) **12**, 714, 1903.

Macht man das verzögernde Feld nahezu ebenso groß wie das beschleunigende, so gelangen nur diejenigen Elektronen auf die Elektrometerplatte, welche beim Durchlaufen des feldfreien Raumes ihre Geschwindigkeit nach Größe und Richtung beibehalten, also keinen Zusammenstoß erlitten haben. Die Messungen wurden so ausgeführt, daß ohne Änderung des Gasdruckes und der beschleunigenden und verzögernden Spannung die Länge des Raumes B variiert, und die Zahl der in der Zeiteinheit auf die Elektrometerplatte gelangenden Elektronen in ihrer Abhängigkeit von der Länge des Raumes B aufgenommen wurde. Es wurde hierbei die Gültigkeit des Gesetzes

$$n = n_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}$$

festgestellt und gleichzeitig der Wert der mittleren freien Weglänge bestimmt.

Das Ergebnis war in Übereinstimmung mit dem der Lenardschen Absorptionsmessungen, daß die mittlere freie Weglänge der Elektronen in Helium und Wasserstoff gleich der nach der kinetischen Gastheorie zu erwartenden, also gleich den $4\sqrt{2}$fachen der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle ist. In Sauerstoff wurde die Durchführung genauer Messungen durch die in diesem Gase auftretenden elektrischen Doppelschichten erschwert. Es ergab sich aber mit großer Wahrscheinlichkeit, daß auch hier die mittlere freie Weglänge der Elektronen den nach der Gastheorie erwarteten Wert hat. Zum Vergleich der bei unseren Messungen gefundenen Werte mit denen, welche sich aus der kinetischen Gastheorie ergeben, sind hier für Helium und Wasserstoff die Werte des Molekülradius zusammengestellt, wie sie sich einerseits aus unseren Messungen der Elektronenweglängen und andererseits aus der inneren Reibung ergeben. Beim Wasserstoff ist noch ein Wert hinzugefügt, welchen wir durch in ganz entsprechender Weise ausgeführte Messungen der mittleren freien Weglänge von positiven Wasserstoffionen in Wasserstoff gewonnen haben.

	Aus der mittleren freien Weglänge der Elektronen	Aus der inneren Reibung	Aus der mittleren freien Weglänge der positiven Ionen
Helium	$0{,}75 \cdot 10^{-8}$ cm	$0{,}9 \cdot 10^{-8}$ cm	—
Wasserstoff	$1{,}19 \cdot 10^{-8}$ cm	$1{,}09 \cdot 10^{-8}$ cm	$1{,}21 \cdot 10^{-8}$ cm

Das Ergebnis unserer Messung der Ionisierungsspannung und der mittleren freien Weglänge der Elektronen ist also, daß die vorher beschriebenen Schwierigkeiten der Townsendschen Vorstellungen über die Kinetik der Elektronen durch die erhaltenen Werte nicht behoben sind. Die Hypothese des unelastischen Stoßes zwischen Elektronen und Gasmolekülen würde nur dann keinen Widerspruch mit dem Experiment ergeben, wenn die freien Weglängen der Elektronen in Edelgasen abnorm hoch wären oder die Ionisierungsspannungen abnorm klein. Da beides nicht der Fall ist, so muß die Hypothese falsch sein. Um eine möglichst hypothesenfreie Grundlage für die Theorie der Stoßionisation zu schaffen, haben wir in einer Reihe von Arbeiten die Gesetze der Zusammenstöße zwischen langsamen Elektronen und Gasmolekülen untersucht, um so diejenige Gesetzmäßigkeit zu finden, welche an Stelle der Townsendschen Annahme des unelastischen Stoßes an den Anfang der Theorie der Stoßionisation zu setzen ist. (Schluß folgt.)

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Hannover Dr. Georg Prange für Mathematik, an der Technischen Hochschule Wien Dr. Ernst Berl für chemische Technologie.

Ernannt: Der Staatsrealschulprofessor Karl Mack in Wien zum a.o. Professor der darstellenden Geometrie an der Deutschen Technischen Hochschule Wien.

Gestorben: Der Chefmathematiker a. D. der Deutschen Militärdienst- und Lebensversicherungsanstalt Dr. August Amthor in Hannover.

Angebote.

AEG

sucht für das **Laboratorium ihrer Heizapparatefabrik** einen geeigneten Herrn zur Untersuchung von Widerstandsmaterialien und für wärmetechnische Messungen.

Meldungen mit Lebenslauf, Zeugnisabschriften, Gehaltsansprüchen und Angabe der Militärverhältnisse an **AEG**-Fabriken Hennigsdorf bei Berlin.

AEG

sucht für das **Laboratorium ihrer Isoliermaterialien-Fabriken** einen **Chemiker,** welcher imstande ist, Isoliermaterialien organischer sowie anorganischer Natur zu untersuchen.

Meldungen mit Lebenslauf, Zeugnisabschriften, Gehaltsansprüchen und Angabe der Militärverhältnisse an **AEG**-Fabriken Hennigsdorf bei Berlin.

Für die Schriftleitung verantwortlich Geh. Regierungsrat Prof. Dr. H. Th. Simon in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.